

# **Untersuchungen zur NO<sub>x</sub>-Einspeicherung an Ceroxid mittels IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Susanne Philipp  
aus Offenbach/Main

Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fieß

Tag der Einreichung:

09.11.2006

Tag der mündlichen Prüfung:

15.01.2007

Darmstadt 2007

D17



---

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.  
Man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und  
Umständen das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe



---

## Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2001 bis Oktober 2006 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich allen Dank sagen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die ausgezeichnete Betreuung und das in mich gesetzte Vertrauen.
- Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß für die freundliche Übernahme des Koreferats.
- Herrn Dr.-Ing. A. Drochner für die jahrelange sehr gute Zusammenarbeit, seine Anregungen und die vielen geführten Diskussionen.
- meinen Kollegen im Arbeitskreis Vogel für die gute Zusammenarbeit.
- den Herren Dipl.-Ing. M. Symalla, Dipl.-Ing. P. Kampe, Dipl.-Ing. J. F. Knoth und Dipl.-Ing. W. Hauptmann, die mich als Diplomanden und Praktikanten unterstützt haben.
- meinem Freund Herrn Dr.-Ing. J. Kunert für sein - sehr strapaziertes - Verständnis und seinen Rückhalt während dieser Zeit.
- meinen Eltern für die jahrelange Motivation und ihren Glauben an mich.
- Herrn Dr. U. Göbel und Frau Dr. M. Wittrock für die Unterstützung und die fachliche Beratung.
- abschließend der Firma Umicore AG & Co. KG für die finanzielle Unterstützung.



---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>Stickoxide.....</b>	<b>7</b>
2.1.1	Toxizität und Umweltrelevanz.....	7
2.1.2	Entstehung und allgemeines Reaktionsverhalten.....	8
<b>2.2</b>	<b>Autoabgaskatalyse .....</b>	<b>13</b>
2.2.1	Dreiwege-Katalyse .....	13
2.2.2	Katalytische Zersetzung von NO .....	15
2.2.3	Selektive katalytische Reduktion mit NH <sub>3</sub> .....	15
2.2.4	Katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen .....	16
2.2.5	NO <sub>x</sub> -Speicher-Katalyse .....	17
2.2.5.1	Grundlagen.....	17
2.2.5.2	Aufbau der NO <sub>x</sub> -Speicher-Katalysatoren.....	20
2.2.5.3	Desaktivierungsphänomene.....	23
2.2.5.4	Mechanismen der Speicherung und Regeneration.....	24
<b>2.3</b>	<b>Motivation.....</b>	<b>31</b>
<b>2.4</b>	<b>Literaturübersicht Cerdioxid.....</b>	<b>33</b>
2.4.1	physikalische und chemische Eigenschaften.....	33
2.4.2	Wechselwirkungen mit verschiedenen Gasatmosphären .....	36
2.4.3	NO <sub>x</sub> -Speicherung.....	38
<b>2.5</b>	<b>Experimenteller Aufbau .....</b>	<b>39</b>
2.5.1	TG/DTA-MS .....	39
2.5.1.1	Verwendete Messanlage .....	39
2.5.1.1.1	Fließbild der Anlage .....	39
2.5.1.1.2	Gasversorgung.....	41
2.5.1.1.3	TG/DTA-MS-Einheit .....	41
2.5.1.2	Durchführung der Messungen.....	42
2.5.1.2.1	TPD unter Inertgas.....	43
2.5.1.2.2	TPR und TPO.....	44
2.5.1.2.3	NO <sub>x</sub> -Adsorptionsmessungen mit anschließender TPD.....	44

<b>2.5.2 DRIFTS .....</b>	<b>46</b>
2.5.2.1 Verwendete Messanlage .....	46
2.5.2.1.1 Fließbild der DRIFTS-Anlage .....	46
2.5.2.1.2 Gasversorgung .....	46
2.5.2.1.3 Messapparatur .....	48
2.5.2.1.4 Reaktormesszelle .....	48
2.5.2.1.5 Kopplung mit dem Chemoluminiszenzdetektor .....	49
2.5.2.2 Durchführung der Messungen .....	51
2.5.2.2.1 Begriffsdefinition .....	51
2.5.2.2.2 Messungen unter Inertgas .....	54
2.5.2.2.3 NO <sub>x</sub> -Adsorptionsmessungen .....	54
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>57</b>
<b>3.1 Charakterisierung des CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>57</b>
3.1.1 TPD-Untersuchungen des unbehandelten CeO <sub>2</sub> -Pulvers .....	57
3.1.2 Untersuchungen des kalzinierten CeO <sub>2</sub> .....	61
3.1.2.1 Physikalische Untersuchungen .....	61
3.1.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen .....	62
3.1.2.3 DRIFTS-Untersuchungen .....	64
3.1.2.3.1 Spektren des Cerdioxids bei verschiedenen Temperaturen .....	64
3.1.2.3.2 Zuordnung der Absorptionsbanden des CeO <sub>2</sub> .....	66
<b>3.2 NO-Einspeicherung .....</b>	<b>71</b>
3.2.1 Belegung bei 50 °C .....	71
3.2.2 Identifizierung der Adsorbate .....	81
3.2.3 Einfluss der Temperatur .....	84
3.2.4 Stabilität der Adsorbate .....	88
3.2.5 Kinetik der Adsorbatbildung .....	90
3.2.5.1 Kinetik der NO-Belegung bei 50 °C .....	90
3.2.5.2 Temperatureinfluss auf die Kinetik .....	93
3.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur NO-Einspeicherung .....	95
<b>3.3 Einfluss von Sauerstoff auf die NO-Einspeicherung .....</b>	<b>101</b>
3.3.1 Belegung bei 50°C .....	101
3.3.1.1 Identifizierung der Adsorbate .....	102
3.3.1.2 Erhöhung der Anzahl der Adsorptionsplätze .....	105
3.3.2 Temperaturabhängigkeit .....	108
3.3.2.1 Belegung bei 200 °C .....	109
3.3.2.2 Vergleich der Messungen bei verschiedenen Temperaturen .....	114
3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur NO/O <sub>2</sub> -Adsorption .....	116



<b>3.4</b>	<b>Untersuchungen zur Folgereaktion .....</b>	<b>119</b>
3.4.1	Kinetik der Folgereaktion .....	119
3.4.2	Separierung der einzelnen Banden .....	126
3.4.3	NO-Belegung mit O <sub>2</sub> -Nachbehandlung .....	129
3.4.4	Nachbehandlung mit NO <sub>2</sub> .....	130
3.4.5	Ergebniszusammenfassung der Untersuchungen der Folgereaktion .....	132
<b>3.5</b>	<b>NO<sub>2</sub>-Einspeicherung .....</b>	<b>135</b>
3.5.1	NO <sub>2</sub> -Adsorption bei 50 °C .....	135
3.5.2	Einfluss von Sauerstoff auf die NO <sub>2</sub> -Adsorption .....	138
3.5.3	Einfluss der Temperatur auf die NO <sub>2</sub> -Adsorption .....	140
<b>3.6</b>	<b>Vergleich der Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären .....</b>	<b>143</b>
<b>3.7</b>	<b>Ein Gesamtbild der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung .....</b>	<b>147</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>151</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>155</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>169</b>
7.1	Liste der Symbole und Abkürzungen .....	169
7.2	Verwendete Geräte und Reagenzien .....	172
7.3	Abbildungen .....	173
7.4	Auswahl einer geeigneten Referenz für die NO <sub>2</sub> - Adsorptionsuntersuchungen .....	177
7.4.1	Adsorptionsmessungen mit KBr-Referenz .....	177
7.4.2	Untersuchung alternativer Referenzsubstanzen .....	180
7.4.3	Referenzabhängigkeit der Spektren .....	183







# 1 Einleitung

Die zunehmende Industrialisierung und vor allem das stetig steigende Verkehrsaufkommen haben in den vergangenen Jahrzehnten zu einem drastisch erhöhten Verbrauch fossiler Brennstoffe und damit zu gesteigerten Emissionen geführt, wobei die Hauptverursacher PKW und Nutzfahrzeuge sind [VDA-03].

Ein Großteil der modernen Verkehrsmittel wird durch Verbrennungsmotoren auf der Basis fossiler Brennstoffe angetrieben. Die benötigte Energie wird durch Umsetzung der kohlenstoffhaltigen Kraftstoffanteile unter Luftzufuhr zu Wasser und Kohlendioxid erzeugt. Neben dieser gewünschten Reaktion kommt es zu vielen unerwünschten Nebenreaktionen, die für die Bildung der Schadstoffe verantwortlich sind. So wird durch unvollständige Verbrennung Kohlenmonoxid erzeugt. Darüber hinaus kommt es zur Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe. Während der Verbrennung herrschen in der Brennkammer Temperaturen bis zu 1700 K. Bei dieser Temperatur tritt eine Reaktion zwischen den Luftbestandteilen Stickstoff und Sauerstoff ein, die zur Bildung von Stickstoffmonoxid führt. Weiterhin entstehen Rußpartikel, die im Verdacht stehen krebserregend zu sein. Die Mengen der einzelnen emittierten Stoffe hängen von der Bauart des Motors, der Zusammensetzung des Kraftstoffs und der Art der Verbrennungsführung ab, wie Abbildung 1 verdeutlicht.

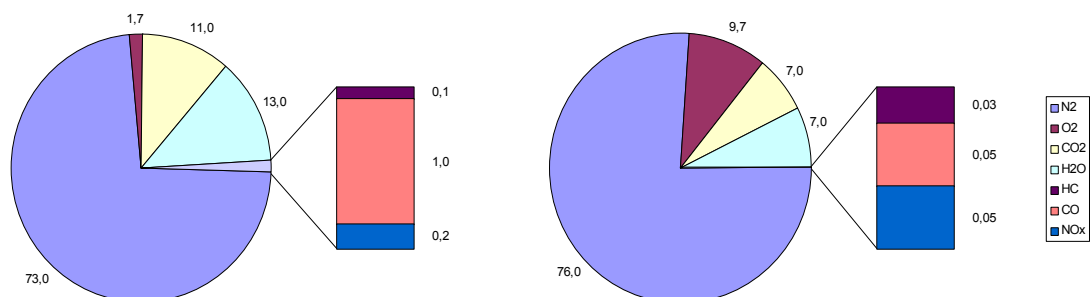


Abb. 1 Rohemissionen verschiedener Fahrzeuge: links Abgaszusammensetzung Benzinmotor, rechts Abgaszusammensetzung Dieselmotor (Angaben in %) [Hag-01].

In fast allen Industrienationen ist der Schadstoffausstoß von Verbrennungsmotoren gesetzlich limitiert. Für die Mitgliedstaaten der Europäischen Union (EU) sind einheitliche Grenzwerte in den sogenannten EU-Richtlinien festgelegt worden. Diese zunehmend strenger werdenden gesetzlichen Anforderungen verlangen eine drastische Verringerung der umweltbelastenden Abgasbestandteile, wie der Stickoxide (NO und NO<sub>2</sub>, kurz NO<sub>x</sub>), der Kohlenwasserstoffe (HC), des Kohlenmonoxids (CO) und der ausgestoßenen Partikel. Eine Übersicht über die Entwicklung der EU-Grenzwerte am Beispiel der Grenzwerte für Diesel-Pkw zeigt Tabelle 1.

Tab. 1 Entwicklung der EU-Grenzwerte für Pkw [Umw-1].

Richtlinie	Gültig ab	CO [g km <sup>-1</sup> ]		NO <sub>x</sub> [g km <sup>-1</sup> ]		HC [g km <sup>-1</sup> ]		HC + NO <sub>x</sub> [g km <sup>-1</sup> ]		Partikel [g km <sup>-1</sup> ]	
		Otto	Diesel	Otto	Diesel	Otto	Diesel	Otto	Diesel	Otto	Diesel
EURO I	1992	3,16		---		---		1,13		0,18	
EURO II	1996	2,2	1,0	---		---		0,5	0,7	---	0,08
EURO III	2000	2,3	0,64	0,15	0,50	0,2	---	---	0,56	---	0,05
EURO IV	2005	1,0	0,5	0,08	0,25	0,1	---	---	0,30	---	0,025

Die Angaben beziehen sich jeweils auf ein Gramm Emission je gefahrenem Kilometer, gemittelt über den sogenannten neuen europäischen Fahrzyklus (New European Driving Cycle, NEDC) (Abb. 2).

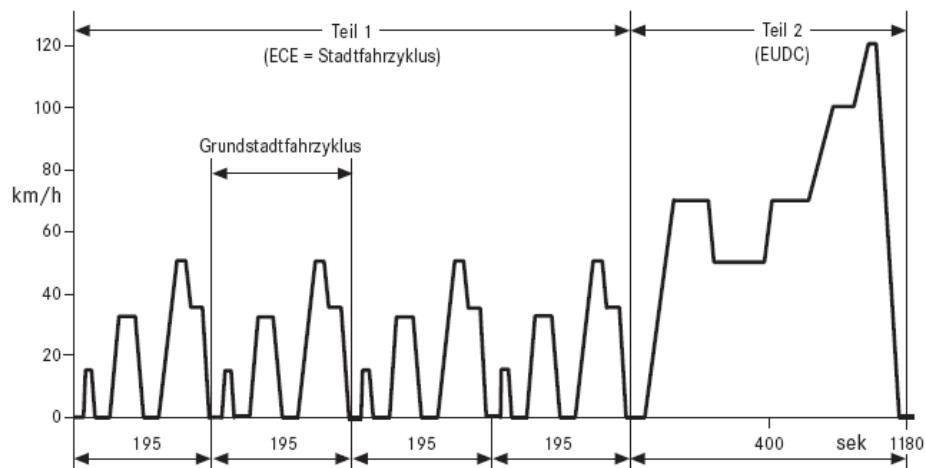


Abb. 2 Schematische Darstellung des NEDC [Abg-03].

Um die geforderten Grenzwerte einzuhalten, reichen motorseitige Maßnahmen wie die Kraftstoffdirekteinspritzung, die Abgasrückführung und Änderungen von Temperatur oder Verweilzeit des Kraftstoffs in der Brennkammer oftmals nicht aus (vgl. Abb. 1). Zusätzlich ist eine katalytische Nachbehandlung der Abgase nötig, wobei verschiedene Konzepte diskutiert werden [Fri-97, Hec-01, Joh-04]. Diese Verfahren zur Abgasreinigung müssen dabei an die unterschiedlichen Verbrennungsmotoren angepasst werden. In den modernen Kraftfahrzeugen werden Motoren verwendet, die sich unter anderem in Kraftstoffzusammensetzung, Verbrennungstemperatur und -druck sowie dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis unterscheiden.

Neben der Einhaltung der bestehenden Grenzwerte gibt es eine weitere treibende Kraft zur Weiterentwicklung der Motoren und der Abgasnachbehandlung. Unter dem Eindruck des Kyoto-Abkommens, in dem die beteiligten Länder sich verpflichteten, mehr als 5% ihrer Treibhausgasemissionen gegenüber 1990 einzusparen, hat die europäischen Automobilindustrie eine Selbstverpflichtung gegenüber der europäischen Kommission abgegeben. Diese Vereinbarung sieht vor, dass die durchschnittlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen sämtlicher neu in den europäischen Markt gebrachten PKW bis zum Jahr 2008 um 25 % gegenüber 1995 verringert werden sollen [VDA-03, Gre-01]. Kohlendioxid wird als

Hauptverursacher des sogenannten Treibhauseffekts angesehen und rückt daher zunehmend in das Interesse der Öffentlichkeit. Da sich die Emissionen von  $\text{CO}_2$  proportional zum Kraftstoffverbrauch verhalten, kann deren Minderung ausschließlich über eine Senkung des Kraftstoffverbrauchs erreicht werden. Die Automobilindustrie hat auf die geforderte Senkung des Kraftstoffverbrauchs und die verschärften Abgasgrenzwerte u. a. mit der Einführung und Weiterentwicklung verbrauchsoptimierter Magermix- und Dieselmotoren reagiert.

Bei diesen mager betriebenen Motoren lässt sich der Dreiwege-Katalysator als Abgasnachbehandlung jedoch nicht anwenden. Das Konzept dieser Motoren beruht auf einer in Bezug auf den Verbrennungsprozess überstöchiometrischen Luft- und damit Sauerstoffzufuhr, was eine Grundvoraussetzung darstellt, um den Kraftstoffverbrauch um bis zu 30 % gegenüber konventionellen Ottomotoren absenken zu können [Hec-95]. Dieser relativ hohe Sauerstoffanteil des Abgases verhindert jedoch eine Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  [Lör-98, Fri-98]. Daher wird in diesem Bereich intensiv nach neuen Katalysatortypen gesucht, die eine Umsetzung des  $\text{NO}_x$  bei mageren Bedingungen, d. h. bei einem Sauerstoffüberschuss gewährleisten. Hierzu werden verschiedene Verfahren diskutiert [Iwa-00, Job-04, Joh-04].

Ein aussichtsreiches Verfahren stellt die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Technologie [Bög-95, Tak-96] dar. Die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren (NSC) arbeiten nach folgendem diskontinuierlichen Prinzip: Im mageren Zustand ermöglicht der Katalysator die Oxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  und Wasser. Darüber hinaus wird NO zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und dann im Katalysator eingespeichert. Nachdem die maximale  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität erreicht ist, muss der Katalysator regeneriert werden. Dies erfolgt durch temporäres „Anfetten“ des Abgases durch Verminderung der Sauerstoffzufuhr und weitere motorische Maßnahmen. Das freigesetzte  $\text{NO}_x$  wird dann durch die im Überschuss vorhandenen Abgaskomponenten HC,  $\text{H}_2$  und CO reduziert. Anschließend wird durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wieder zu einer mageren Betriebsweise gewechselt.



Trotz der bereits erfolgten Einführung dieser Katalysatorsysteme für direkt einspritzende (DI) Ottomotoren der ersten Generation [Glü-00, Kre-01], bleibt die Notwendigkeit weiterer Forschungsanstrengungen nicht aus. Im Volllastbetrieb werden Temperaturen im Katalysator von über 850 °C erreicht, der Katalysator muss somit eine hohe Stabilität gegenüber thermischer Alterung besitzen, die es zu verbessern gilt. Zur Einführung der NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysatoren bei Dieselfahrzeugen muss die Schwefeltoleranz der Katalysatoren erhöht werden. Eine zusätzliche Herausforderung ist die geringe Abgastemperatur der Dieselmotoren, hier muss die Tieftemperaturaktivität der Katalysatoren verbessert werden. Dieses Tieftemperaturproblem wird sich auch bei mager betriebenen Ottomotoren durch die Einführung der strahlgeführten DI-Motoren noch weiter verschärfen. Die Abgastemperaturen liegen hier in weiten Bereichen des NEDC deutlich unter 200 °C [Job-00]. Daher ist es nötig sowohl die Einspeicherung als auch die Umsetzung des eingespeicherten NO<sub>x</sub> in der Regenerationsphase bei diesen Temperaturen deutlich zu erhöhen. Für diese gezielten Verbesserungen der NSC ist es jedoch unerlässlich die genauen Mechanismen, die den Speicher- und Regenerationsreaktionen zu Grunde liegen, zu verstehen. Diese Arbeit leistet anhand von Sorptionsuntersuchungen an einer relevanten Speicherkomponente einen Aufklärungsbeitrag in diesem Feld.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Stickoxide

Wie schon erwähnt, hat die Automobilindustrie auf die geforderte Senkung des Kraftstoffverbrauchs u. a. mit der Einführung und Weiterentwicklung verbrauchs-optimierter Magermix- und Dieselmotoren reagiert. Würde die Reinigung der Abgase dieser Motoren mit den bekannten Dreiwege-Katalysatoren durchgeführt, könnten Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid weiter umgesetzt werden, lediglich die Stickoxide könnten nicht mehr beseitigt werden. Mit den Auswirkungen beschäftigt sich dieses Kapitel.

#### 2.1.1 Toxizität und Umweltrelevanz

Die Stickstoffoxide variabler stöchiometrischer Zusammensetzung, zusammenfassend als „Nitrose Gase“ bezeichnet, haben einen wesentlichen Anteil an der Luftverschmutzung. Bei der hauptsächlich vom Verbrennungsmotor emittierten Form von Stickoxiden handelt es sich um Stickstoffmonoxid, das jedoch in der Atmosphäre vor allem durch Ozon schnell zu Stickstoffdioxid umgesetzt wird. Die beiden Spezies NO und NO<sub>2</sub> sind dabei die Hauptverursacher der Schadstoffbelastung. In der Bundesrepublik Deutschland stammen etwa 50 % der Gesamtemissionen von NO<sub>x</sub> aus Autoabgasen und Abgasen von Flugzeugen, 30 % aus Rauchgasen von Kraftwerken, 15 % aus der Industrie und 5 % aus Haushalten [Röm-95]. Die anthropogene Emission von NO<sub>x</sub> liegt heute in vergleichbarer Größenordnung mit den natürlichen Mengen. In der Natur entsteht NO<sub>x</sub> z. B. aus durch Bodenbakterien produziertem N<sub>2</sub>O [Bos-88].

Die Stickoxide greifen die Schleimhäute der Atmungsorgane an. Längerandauernde Einwirkung auf Atemwege und Schleimhäute führt zu

Störungen der Lungenfunktion. NO schädigt zudem in hohen Konzentrationen das Zentralnervensystem und steht im Verdacht, Lungenkrebs auslösend zu sein.

Neben dieser direkten Wirkung auf den Organismus hat  $\text{NO}_x$  einen Einfluss auf die Atmosphärenchemie der Erde. Hierbei muss zwischen Reaktionen in der Troposphäre (0 bis 15 km Höhe) und der Stratosphäre (15 bis 50 km Höhe) unterschieden werden.

Die troposphärische Chemie des  $\text{NO}_x$  ist sehr komplex. NO wird zum Einen über  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  oxidiert und trägt hiermit zum sauren Regen bei. Zum Anderen trägt  $\text{NO}_x$  auch über vielschichtige atmosphärenchemische Vorgänge zur Entstehung des photochemischen Smogs bei. Der photochemische Smog enthält vor allem Ozon und Photooxidantien, welche durch die Reaktion der Stickoxide oder daraus gebildeter Säuren mit Kohlenwasserstoffabbauprodukten entstehen. Diese Folgeprodukte übertreffen in ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung die Ausgangssubstanzen bei weitem [Par-98].

In der Stratosphäre trägt NO zum katalytischen Abbau der als UV-Filter wirkenden Ozon-Schicht bei [Cru-95, Cru-96]. Eine Abnahme der Ozonschicht wird zur Zeit weltweit beobachtet. Dies hat zur Folge, dass die UVB-Strahlung auf der Erdoberfläche stark zunimmt.

### **2.1.2 Entstehung und allgemeines Reaktionsverhalten**

Im Folgenden soll kurz auf die Gasphasenchemie der Verbindungen NO und  $\text{NO}_2$  eingegangen werden. Da nur diese als Abgaskomponenten eine signifikante Rolle spielen, werden in dieser Arbeit auch nur die beiden Komponenten unter dem Begriff  $\text{NO}_x$  zusammengefasst.

NO entsteht in einer stark endothermen Reaktion aus den Elementen durch hohe Energiezufuhr [Hol-85]. Aus thermodynamischer Sicht ist NO demnach instabil und zerfällt. Die Zersetzung wird jedoch durch die hohe Aktivierungsenergie dieses Prozesses von  $364 \text{ kJ mol}^{-1}$  verhindert, so dass NO metastabil vorliegt und erst bei höheren Temperaturen in die Elemente  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfällt [Fri-97]. Bei der motorischen Verbrennung sind verschiedene Reaktionswege für die Entstehung des NO verantwortlich [Sch-03].

NO steht im dynamischen Gleichgewicht mit seinem Dimer. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des NO, erst bei tieferen Temperaturen wird bevorzugt  $\text{N}_2\text{O}_2$  gebildet. Dieses Molekül existiert als cis- und als trans-Konformer, wobei die cis-Form thermodynamisch stabiler ist.

Die wichtigste Reaktion des NO, die sowohl in der Atmosphärenchemie als auch in der Autoabgaskatalyse eine zentrale Rolle spielt, ist die Oxidation zu  $\text{NO}_2$ :



Hierbei liegt das NO/ $\text{NO}_2$ -Gleichgewicht aus thermodynamischer Sicht bei tiefen Temperaturen auf der Seite des  $\text{NO}_2$ . Es zeigt sich jedoch, dass die Oxidation kinetisch gehemmt ist und sich erst ab Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  das Gleichgewicht einstellt. Die Reaktion verläuft exotherm, so dass sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur wieder zugunsten des NO verschiebt. Oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite.

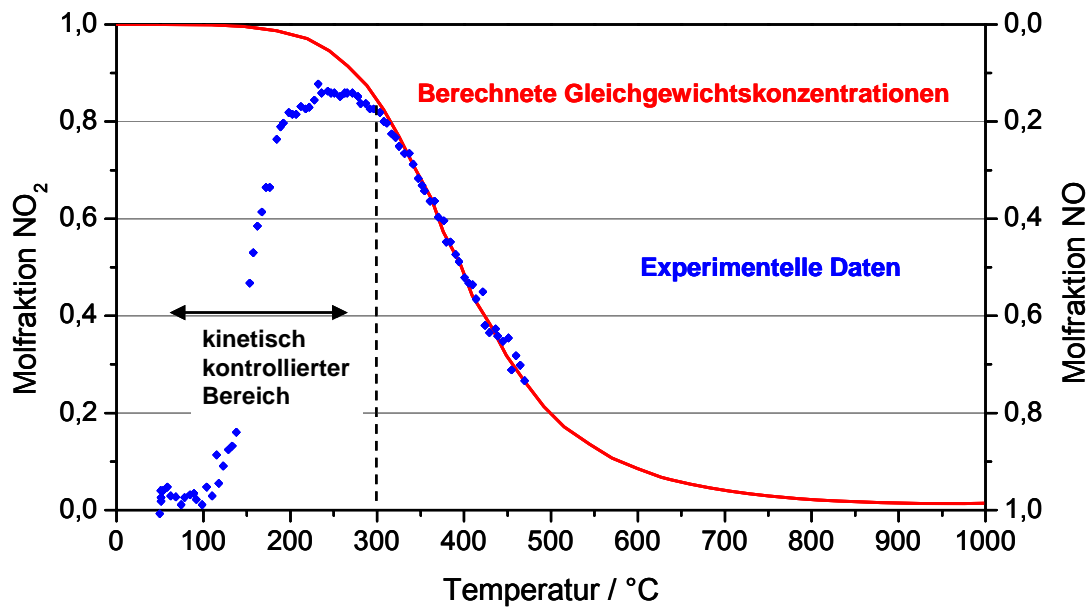
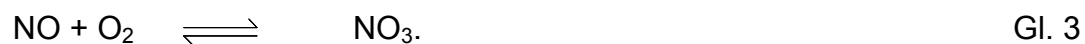


Abb. 3 Berechnete NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichtslage (6% Sauerstoff, Atmosphärendruck) und experimentell bestimmte Daten über einem Oxidationskatalysator [Mue-06].

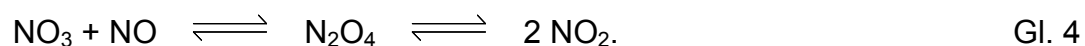
Ein interessanter Aspekt bezüglich der Kinetik der Oxidation wurde schon 1918 von Bodenstein beschrieben [Bod-18], hiernach bildet sich NO<sub>2</sub> nach einem Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung:

$$v_{\rightarrow} = k \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} . \quad \text{Gl. 2}$$

Es handelt sich jedoch nicht um eine trimolekulare Reaktion, sondern NO setzt sich mit O<sub>2</sub> in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion zu NO<sub>3</sub> um:



Das intermediär in kleinen Konzentrationen gebildete NO<sub>3</sub> reagiert mit NO weiter zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches in NO<sub>2</sub> zerfällt:



Da bei steigenden Temperaturen das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}/\text{O}_2$  und  $\text{NO}_3$  zugunsten von  $\text{NO}$  auf die linke Seite verschoben wird, ergibt sich für die Gesamtreaktion bei steigender Temperatur eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit [Hol-85].

Auch  $\text{NO}_2$  steht mit seinem Dimeren im Gleichgewicht. Unter  $0^\circ\text{C}$  liegt das Gleichgewicht auf der Seite des farblosen  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Mit steigender Temperatur zerfällt  $\text{N}_2\text{O}_4$  wieder zu tiefrotbraun gefärbtem  $\text{NO}_2$ .

Das Reaktionsnetzwerk von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  ist in Abb. 4 dargestellt. Es umfasst die Oxidation von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  und die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  [Tho-00]. Bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  kann, abhängig von den Versuchsbedingungen, auch gasförmige Salpetrige Säure ( $\text{HNO}_2$ ) entstehen. Der Mechanismus der Bildung von  $\text{HNO}_2$  wird dabei kontrovers diskutiert [New-88 und Literaturhinweise darin].

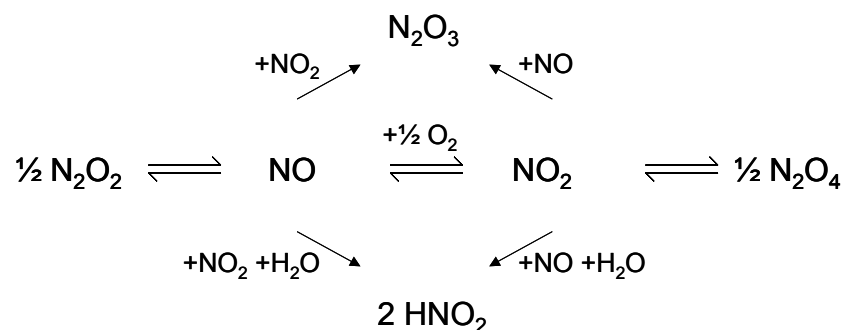


Abb. 4: Gasphasenreaktionen von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Reaktionen mit Wasser und die Dimerisierungsreaktionen, die bei tiefen Temperaturen ablaufen, spielen für diese Arbeit keine Rolle. Zentrale Bedeutung kommt aber der Reaktion von  $\text{NO}$  mit Sauerstoff und somit dem Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zu.

---



## 2.2 Autoabgaskatalyse

Die Rohemissionen von Otto- und Dieselmotoren (Abb. 1) liegen über den gesetzlich zulässigen Grenzwerten, wie im Vergleich mit Tab. 1 deutlich wird. Somit ist eine Abgasnachbehandlung unumgänglich. Der Dreiwege-Katalysator kann heute als Stand der Technik für Ottomotoren bezeichnet werden, dennoch erfordern die Bestrebungen zur CO<sub>2</sub>- und damit zur Kraftstoffverbrauchsminderung neue Ansätze.

### 2.2.1 Dreiwege-Katalyse

Für die Ottomotoren ist mit der Einführung des Dreiwege-Katalysators (TWC) ein guter Ansatz der Abgasnachbehandlung gefunden worden [Röm-95]. Diese Katalysatoren ermöglichen die Oxidation der Abgasbestandteile HC und CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei gleichzeitiger Reduktion von NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub>. Hierbei stellt das Luft-Kraftstoff-Verhältnis den entscheidenden Parameter dar. Wird das auf den Katalysator treffende Gemisch immer „magerer“ an Kraftstoff, d. h. sauerstoffreicher, so finden bevorzugt die Oxidationsreaktionen statt, während für die NO<sub>x</sub>-Reduktion nicht mehr genug Reduktionsmittel in Form von HC und CO zur Verfügung steht. Andererseits reichen bei starken Abweichungen in den „fetten“ Bereich (Kraftstoffüberschuss bzw. Sauerstoffunterschuss) die Sauerstoffkonzentrationen nicht mehr aus, um eine vollständige Umsetzung von CO und HC zu erreichen. Der Katalysator kann also nur in einem engen stöchiometrischen Bereich der Abgaszusammensetzung funktionieren, der als  $\lambda$ -Fenster bezeichnet wird.

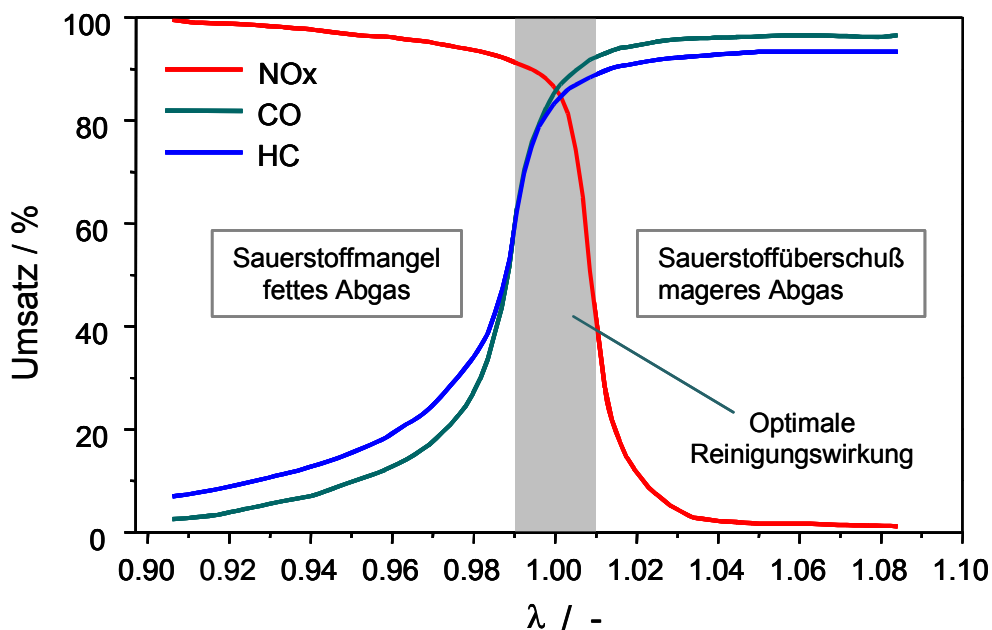


Abb. 5: Umwandlungsgrad verschiedener Schadstoffe in Abhängigkeit von  $\lambda$  über einem TWC [Hag-01].

Die Luftzahl  $\lambda$  bezeichnet hierbei das Verhältnis des tatsächlich im Verbrennungsraum vorhandenen Sauerstoffs zu dem theoretisch für eine vollständige Verbrennung benötigten Sauerstoff. Bei einem  $\lambda$ -Wert von 1 werden für alle Abgaskomponenten Umsätze von über 95 % erreicht. Die zur Regulation der in den Verbrennungsraum gelangenden Kraftstoff- und Luftmengen nötige Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas wird mit Hilfe einer  $\lambda$ -Sonde durchgeführt.

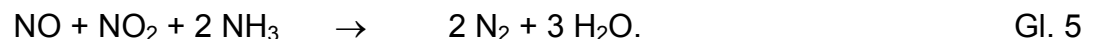
Anhand von Abb. 5 wird auch das Problem der Abgasnachbehandlung von mager betriebenen Fahrzeugen deutlich. Im Mageren, d. h. bei  $\lambda > 1$  laufen überwiegend die Oxidationsreaktionen ab. Der Umwandlungsgrad von  $\text{NO}_x$  ist annähernd Null. Für diese Motoren sind andere Abgasnachbehandlungskonzepte nötig, die nachfolgend vorgestellt werden.

### 2.2.2 Katalytische Zersetzung von NO

Wie schon in Kap. 2.1.2 erläutert, ist bei den typischen Abgasbedingungen die Zersetzung von NO in die Elemente die thermodynamisch bevorzugte Reaktion, die aber aufgrund der hohen Aktivierungsenergie dieses Prozesses nicht abläuft. Demzufolge beschäftigen sich zahlreiche Publikationen mit der katalytischen Zersetzung von NO [Gar-01]. Die Untersuchungen zeigen, dass vor allem metallhaltige Zeolithe (z. B. Cu/ZSM-5) die NO-Zersetzung katalysieren [Par-98]. Für die Anwendung in der Autoabgaskatalyse reichen die Aktivität und die Selektivität dieser Katalysatoren nicht aus [Gor-02]. Zudem hat z. B. Wasser einen inhibierenden Effekt, und die Systeme reagieren sehr stark auf Vergiftungselemente, wie z. B. Schwefel [Yal-01].

### 2.2.3 Selektive katalytische Reduktion mit NH<sub>3</sub>

Bei der selektiven katalytischen Reduktion (selective catalytic reduction, SCR) wird ein Reduktionsmittel in den Abgasstrang eindosiert. Beim „klassischen“ SCR-Verfahren wird Ammoniak als Reduktionsmittel benutzt:



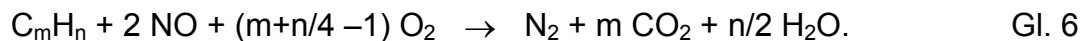
Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt in der hohen NO<sub>x</sub>-Konversionsrate von über 90 %. Diese von stationär betriebenen großtechnischen Anlagen bekannte Technik auf Pkw zu übertragen, gestaltet sich jedoch schwierig. Ammoniak muss dabei im Fahrzeug mitgeführt oder z. B. aus einer Harnstofflösung oder Ammoniumcarbamat generiert werden [Wei-00]. Der notwendige Zusatztank steigert das Gewicht und damit auch den Kraftstoffverbrauch. Daher wird diese Technik bisher nur bei Nutzfahrzeugen angewendet. Die dynamisch dem Fahrverhalten angepasste Dosierung des Ammoniaks und die Gefahr des Austritts

von nicht umgesetztem Ammoniak, stellen in der Praxis ein großes Problem dar [Iwa-00]. Für die SCR sind zwei unterschiedliche Katalysatortypen im Gebrauch: vanadiumbasierte Systeme und Zeolithsysteme, die beide Vor- und Nachteile aufweisen. Die vanadiumbasierten Katalysatoren (z. B.  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren) zeigen ab Temperaturen von 250 °C eine ausreichende  $NO_x$ -Konvertierung. Das obere Temperaturlimit der Aktivität liegt jedoch mit 450 °C zu niedrig für die meisten PKW-Anwendungen. Darüber hinaus ist die thermische Stabilität der Katalysatoren nicht sehr hoch. Zeolithkatalysatoren zeigen auch oberhalb von 450 °C zufriedenstellende Konvertierungsleistungen. Hier stellen die hohen thermischen Anforderungen sowie die für hohe Umsatzraten im Tieftemperaturbereich notwendige Einstellung des  $NO/NO_2$ -Verhältnisses von eins die größte Herausforderung dar.

Des weiteren müssen bei der SCR unerwünschte Nebenreaktionen berücksichtigt werden, wie beispielsweise die Oxidation von  $NH_3$  zu  $N_2O$  oder sogar zu  $NO$ .

#### **2.2.4 Katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen**

Bei der  $NO_x$ -Reduktion mit Kohlenwasserstoffen (HC-De $NO_x$ ) werden die Stickoxide mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel umgesetzt [She-95]:



Der Vorteil besteht darin, dass die Reduktionsmittel direkt aus dem Kraftstoff gewonnen werden können. Probleme bei dieser Variante bereiten aber die geringe Aktivität der Katalysatoren bei hohen Abgastemperaturen, die geringe Selektivität bei der  $NO_x$ -Reduktion, da über einen großen Temperaturbereich bevorzugt  $N_2O$  gebildet wird, und die geringe thermische Beständigkeit der Katalysatoren [Cia-00], so dass dieses Verfahren nicht zielführend in der Autoabgaskatalyse ist.

Für PKW stellt das nachfolgende Konzept die aussichtsreichste Variante dar.

## **2.2.5 NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalyse**

### **2.2.5.1 Grundlagen**

Im Jahr 1993 wurde durch eine Patentanmeldung der Firma Toyota erstmals die Aufmerksamkeit auf ein neues Konzept zur Entfernung von NO<sub>x</sub> aus Abgasen von Diesel und mager betriebenen Ottomotoren gelenkt [Kat-93]. Bei der NO<sub>x</sub>-Speicher-Technologie wechseln im Fahrbetrieb magere Speicherphasen mit fetten Regenerationsphasen [Bög-95, Tak-96]. In der üblichen kraftstoffarmen Betriebsweise ( $\lambda > 1$ ) wird NO<sub>x</sub> in den Katalysator eingespeichert, während CO und HC komplett zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert werden. Um den Katalysator zu regenerieren, wird die Betriebsweise des Motors kurzzeitig umgestellt und ein „fettes“ Kraftstoffgemisch ( $\lambda < 1$ ) verbrannt. Die eingespeicherten Stickoxide werden jetzt durch die im Überschuss vorhandenen Reduktionsmittel CO, H<sub>2</sub> und HC zu N<sub>2</sub> reduziert. Die schematische Darstellung des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysezyklus zeigt Abb. 6.

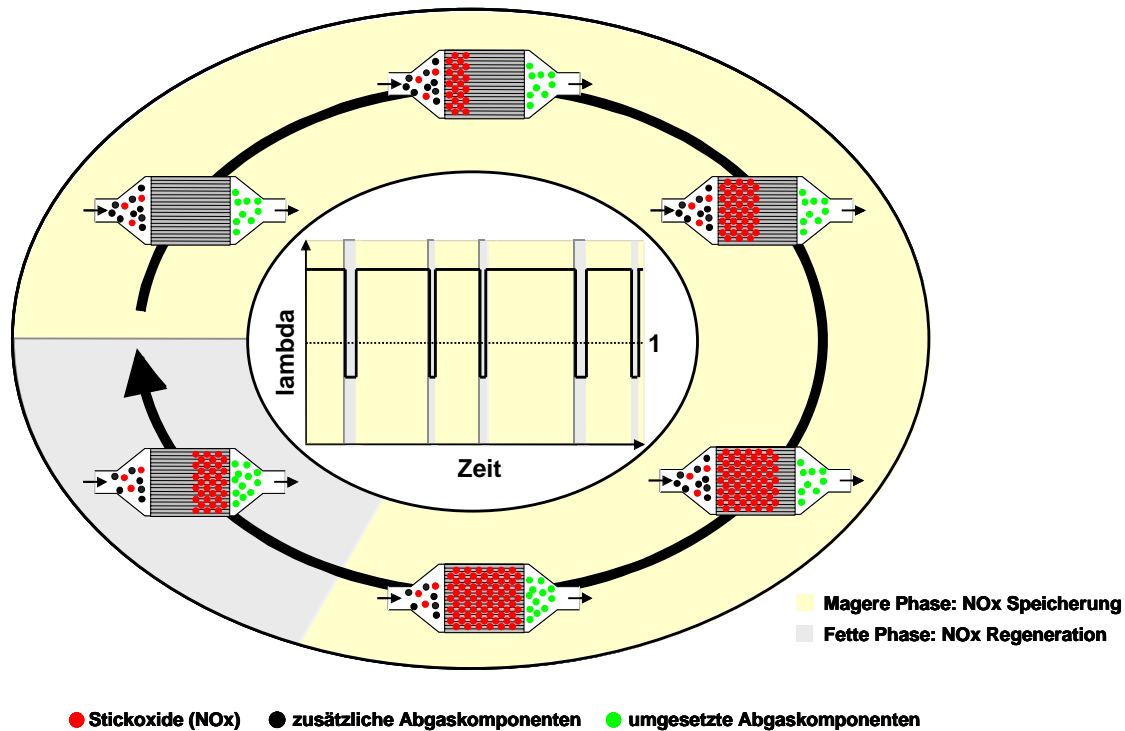


Abb. 6: Schematische Darstellung des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysezyklus [The-02].

Die „fetten“ Betriebsphasen sollten wegen des damit verbundenen Kraftstoffmehrverbrauchs gegenüber den „mageren“ Phasen so kurz wie möglich andauern. Dies bedeutet jedoch für den Katalysator, dass die Desorption der Stickoxide, sowie deren Umsetzung mit großer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen muss. An das Motormanagement werden hohe Anforderungen gestellt, um den häufigen und zeitgenauen Wechsel der Betriebsweisen zu gewährleisten. Beim direkteinspritzenden Ottomotor kann dieser „Mager/Fett-Wechselbetrieb“ durch eine direkte Beeinflussung der Verbrennung realisiert werden. Die Länge der Magerphase beträgt in Abhängigkeit vom Motorbetriebspunkt und der Speicherkapazität des Katalysators etwa zwischen 30 und 90 s. Die nachfolgende Fettphase dauert lediglich wenige Sekunden.

Auch bei Dieselmotoren ist der Einsatz von NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysatoren möglich, auch wenn hier die Bereitstellung eines fetten Abgasgemisches eine große Herausforderung darstellt.

Der  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator ist lediglich in einem begrenzten Temperaturbereich wirksam, der je nach Art der Speicherkomponenten etwa zwischen 150 und 550 °C liegt. Die untere Temperaturgrenze wird sowohl durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  am Edelmetallkontakt, als auch durch die Reduzierbarkeit der gespeicherten Nitrate bestimmt. Die obere Temperaturgrenze ist durch die thermische Stabilität der Nitrate gegeben.

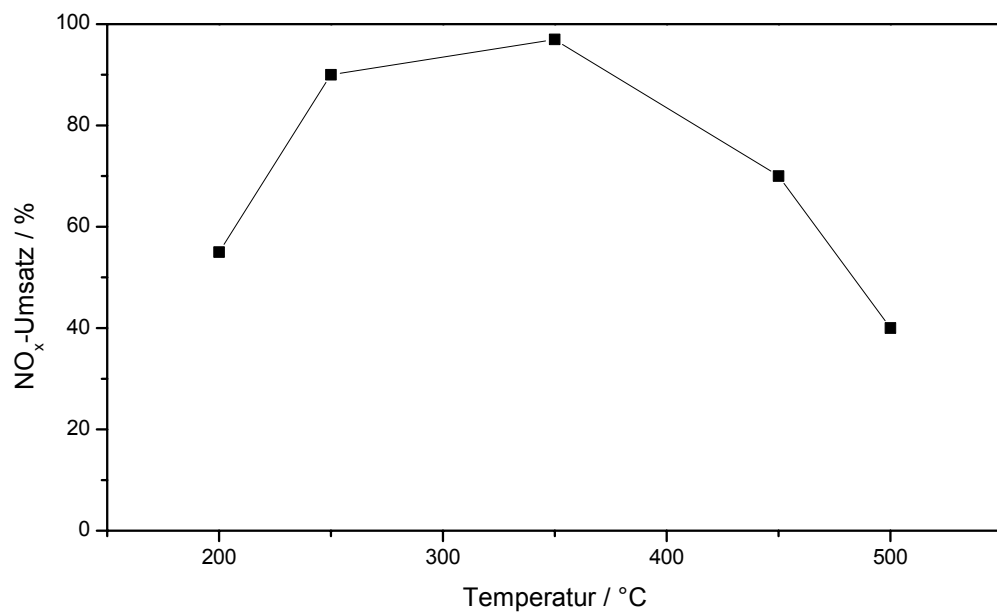


Abb. 7: Darstellung des typischen  $\text{NO}_x$ -Konversionsfensters eines NSC [Goe-99].

Die ersten  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren bestanden aus herkömmlichen Dreiwege-Katalysatoren, die mit einer zusätzlichen Speicherkomponente versehen wurden [Kat-94, Bög-95, Mis-99]. Ausgehend von dieser Formulierung entstanden viele Weiterentwicklungen. Insgesamt können die Bestandteile der NSC wie in Kap. 2.2.5.2 gezeigt unterteilt werden.

### **2.2.5.2 Aufbau der NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysatoren**

Da die NSC (vgl. Kap. 2.2.5.1) vielfältige Prozesse, wie Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion sowie Redox-Reaktionen katalysieren müssen, handelt es sich um Multikomponentensysteme.

Als Trägermaterialien kommen neben Metallträgern vor allem keramische Wabenkörper, sogenannte Monolithe zum Einsatz. Als Monolithmaterial hat sich wegen seiner geringen Wärmeausdehnung und der hohen mechanischen Belastbarkeit Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung  $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ , durchgesetzt. Die Oberfläche der einzelnen Kanäle des Monolithen wird mit einer oxidischen Beschichtung (Washcoat) belegt, auf die dann die eigentlichen katalytisch wirksamen Substanzen aufgebracht werden. Nachfolgend wird im Einzelnen auf die verwendeten Katalysatorbestandteile eingegangen.

#### Washcoat

Neben der besseren Haftung bewirkt die Oxid-Beschichtung eine Vergrößerung der katalytisch wirksamen Oberfläche. Es wird hauptsächlich  $\gamma$ -Aluminiumoxid verwendet, da es in einem großen Temperaturbereich thermisch stabil ist. Zur Verbesserung der Sinterbeständigkeit werden zusätzlich Elemente aus der Reihe der Seltenerdenmetalle in die Oxid-Schicht eingebaut. Zahlreiche Publikationen beschreiben auch das Potenzial anderer Trägeroxide wie Titandioxid oder Zirkondioxid [Kik-02]. Diese Materialien erscheinen jedoch weniger geeignet, da sie leicht mit den Speicherkomponenten reagieren [Fek-97].

#### Edelmetallkomponenten

Während des mageren Betriebszustands katalysieren Edelmetallkomponenten die Oxidation der HC und des CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Zusätzlich muss auch die Reduktion des NO<sub>x</sub> zu N<sub>2</sub> katalysiert werden. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit den Oxidations- und Reduktionspotenzialen der verschiedenen Edelmetalle (EM) und vergleichen die Effizienz von Pt, Pd und Rh



für die NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalyse [Hua-01b, Sal-02]. Die Tendenz zeigt, dass aufgrund der höheren Oxidationskraft Platin dem Palladium als typischer Oxidationskatalysator überlegen ist [Kob-97]. Rhodium katalysiert sowohl die Oxidation als auch die Reduktion und wird daher zusätzlich als sogenannte Dreiwege-Komponente aufgebracht.

#### NO<sub>x</sub>-Speicherkomponenten

Mitentscheidend für den erfolgreichen Einsatz von NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren ist die Effizienz der Speicherkomponente, die in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des Abgases einerseits eine hohe Sorptionskapazität aufweisen sollte, andererseits die Fähigkeit besitzen muss, das Adsorptiv komplett freizusetzen. Die Desorption sollte bei Temperaturen ablaufen, die den Katalysator nicht schädigen. Zahlreiche chemische Systeme, die bezüglich der Speicherung von NO<sub>x</sub> interessant erschienen, wurden von verschiedenen Forschergruppen untersucht, u. a. Kupferverbindungen [For-02, Are-01], Zeolithe [Cha-98] und definierte Strukturen wie z. B. Perovskite und Hydrotalcite [Hod-00a-c, Cen-02]. Diese Speichersysteme besitzen jedoch Nachteile wie eine zu geringe Aktivität, ein zu enges Temperaturfenster bezüglich der Aktivität oder der Stabilität oder eine unzureichende Lebensdauer, die sie für den praktischen Einsatz im Fahrzeug disqualifizieren. Als gute Sorptionsmaterialien haben sich anorganische Oxide oder Carbonate erwiesen. Eine wichtige Einflussgröße auf die Speicherfähigkeit stellt hierbei die Basizität der verwendeten Speicherkomponente dar. Je kleiner die Elektronegativität des verwendeten Metalls ist, also je basischer das Metalloxid ist, um so höher ist die NO<sub>x</sub>-Speicherkapazität.

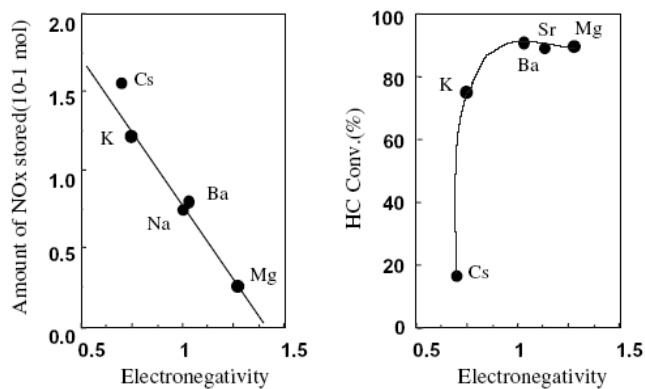


Abb. 8: NO<sub>x</sub>-Speicherfähigkeit und HC-Umsätze von Alkali- und Erdalkalimetallloxiden in Abhängigkeit von der Elektronegativität [Tak-04a].

Je höher die Basizität ist, um so größer ist der Temperaturbereich in dem NO<sub>x</sub> eingespeichert werden kann [Mat-97, Kob-97]. Die Stabilität der hierbei gebildeten Nitrate steigt mit der Basizität. Dies stellt ein Problem dar, da zu stabile Nitrate während der fetten Betriebsweise nicht zersetzt und zu N<sub>2</sub> reduziert werden können. Für die Verwendung in NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysatoren muss also ein Kompromiss zwischen hoher Speicherfähigkeit und Stabilität gefunden werden. Als Speicherkomponenten werden daher hauptsächlich Oxide und Carbonate der Alkalimetalle (Kalium), der schweren Erdalkalimetalle (Calcium, Barium) oder leichten Seltenerdmetalle (Lanthan) eingesetzt [Fri-97, Han-01]. Da die Untersuchung von Speichermechanismen Gegenstand dieser Arbeit ist, wird auf literaturbekannte Untersuchungen zur Einspeicherung, zu Einflussfaktoren und Modellen gesondert in Kap. 2.2.5.4 eingegangen.

Zusätzlich werden auf die NSC weitere Komponenten wie z. B. Cerdioxid aufgebracht, das für hohe Sauerstoff-Speicher-Kapazität (OSC) bekannt ist und auch in der Dreiwege-Katalyse Verwendung findet. Dazu kommen Stabilisatoren, die die thermische Stabilität oder die Dispersion einzelner Komponenten erhöhen.

### 2.2.5.3 Desaktivierungsphänomene

Ein Problem für die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren stellt die Desaktivierung durch thermische Belastung bei Temperaturen über  $800\text{ }^\circ\text{C}$  dar. Dabei lassen sich thermische Prozesse beobachten, die zu irreversiblen Veränderungen der NSC und damit zur Verringerung der Speicherkapazität führen. Dies sind im wesentlichen Sinterprozesse, von denen sowohl die Trägeroxide, als auch die Edelmetallkomponenten betroffen sein können [Dou-98, Fek-97, Gra-04]. Es kommt jeweils zur Verringerung der katalytisch wirksamen Oberfläche. Das Sintern von Pt hängt dabei zusätzlich von der Gasatmosphäre ab. Eine sauerstoffreiche Atmosphäre fördert die Bildung von mobilen Platinoxiden, die für das Sintern und damit für den Verlust der katalytischen Aktivität verantwortlich gemacht werden [Göb-99]. Ansätze zur Stabilisierung der hohen Dispersion kleiner Pt-Partikel sind noch nicht ausgereift.

Darüber hinaus kann es zu Reaktionen des Speichermaterials mit anderen Washcoat-Komponenten kommen, woraus Bariumaluminate, -zirkonate oder -titanate [Fek-97] resultieren.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beginnt z. B. ab  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mit BaO zu reagieren und bildet Ba-Al-Verbindungen, die sich dann in stabiles  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  umwandeln [Jan-01, Ebe-04, Cas-06]. Zwar gibt es auch Untersuchungen zum Speicherverhalten von Bariumaluminaten [Hod-98a-b], deren Sorptionskapazität ist aber deutlich geringer.

Neben der thermischen Stabilität ist bei den  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren besonders die Anfälligkeit für Vergiftungen, vor allem durch Schwefel, von Bedeutung. Während der mageren Phase werden durch Sulfatbildung die Speicherzentren, während der fetten Phase die Edelmetallkomponenten blockiert. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit der Untersuchung der Schwefelproblematik. [Eng-99, Erk-99, Fri-01, Hir-01, Mah-00, Mat-00, Sed-02, Tak-04b, Uy-02]. Die Vergiftungen durch Schwefel sind zwar größtenteils reversibel, da die gebildeten Schwefelverbindungen jedoch oft thermisch stabiler sind als Nitrate, werden zur Regeneration Temperaturen benötigt, die die

erwähnten Sintermechanismen in Gang setzen. Daher sind auch geeignete Entschwefelungsstrategien und die Verbesserung der Schwefelresistenz Gegenstand aktueller Forschung [Amb-02, Amb-03a-b, Bai-00, Fri-04, Hac-00, Hua-01a, Ike-99, Li-01a, Mah-01, Rab-01, Yam-01].

#### 2.2.5.4 Mechanismen der Speicherung und Regeneration

Ein von vielen Autoren vorgeschlagener dualer Mechanismus für die Einspeicherung und Regeneration ist in Abb. 9 dargestellt. Man unterscheidet zwischen Sorptionsphase unter oxidierenden Bedingungen und der Reduktionsphase unter fetten Abgasbedingungen.

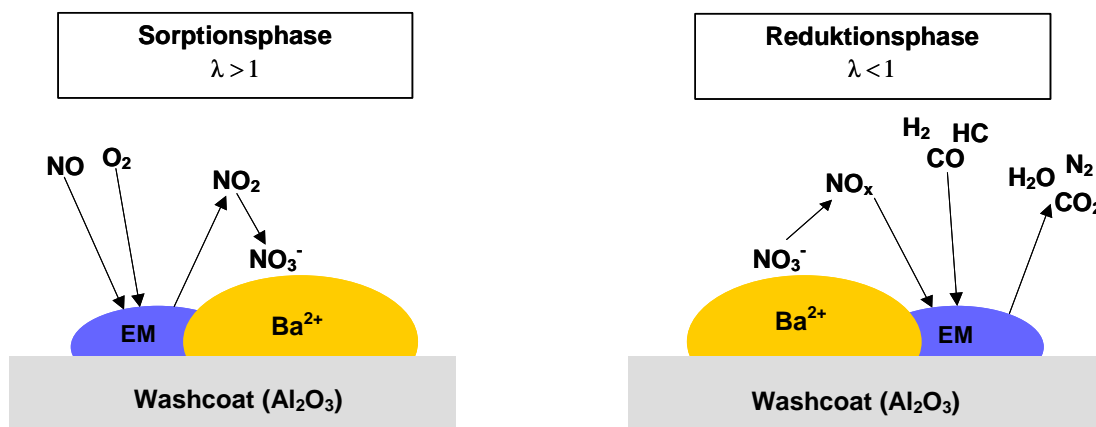


Abb. 9: Mögliche Funktionsweise des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators [Iwa-00].

Als wichtigste Einzelschritte während der mageren Phase werden hier die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> und die Einspeicherung des NO<sub>2</sub> als Nitrat gesehen. Während der fetten Betriebsweise werden die Freisetzung des NO<sub>x</sub> und die anschließende NO<sub>x</sub>-Reduktion unterschieden.

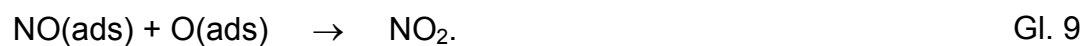
Dieses erste Modell, welches die Funktion der NSC beschreibt und den makroskopischen Umsatz der Abgaskomponenten hinreichend gut wiedergibt, wird auch heute noch aufgrund seiner Einfachheit und Überschaubarkeit genutzt, obwohl mittlerweile eine Vielzahl neuer Erkenntnisse gewonnen wurden, die eine Verfeinerung zulassen.

So sind einige der Reaktionsschritte in der Realität die Summe verschiedener Einzelschritte. Die Art des eingespeicherten  $\text{NO}_x$  ist noch nicht eindeutig definiert. Mahzoul et al. [Mah-99] beschreibt die Detektion von unterschiedlichen Nitrit- und Nitratspezies mittels FTIR-Spektroskopie, wohingegen andere Autoren [Fri-99, Iwa-00] lediglich Nitrate fanden. Ebenso ist der potenzielle Einfluss der Trägermaterialien bei der Einspeicherung noch unklar. Auch fehlen detaillierte Kenntnisse zum Ablauf der  $\text{NO}_2$ -Adsorption, der Desorption sowie der Reduktion. Die angegebenen Möglichkeiten der  $\text{NO}_x$ -Reduktion sind nur einige von vielen denkbaren Reaktionen. Jedoch können essentielle Teile des  $\text{NO}_x$ -Speicher- und Reduktionszyklusses auf diese Weise verstanden werden. Trotz der zahlreichen Forschungsanstrengungen sind viele Aspekte der Reaktion, vor allem der  $\text{NO}_x$ -Einspeicherung, noch nicht vollständig geklärt. Nachfolgend sollen die in der Literatur diskutierten Einzelreaktionen aufgeführt werden.

Da in dieser Arbeit ausschließlich die Adsorptionsphänomene untersucht werden, beschränkt sich nachfolgende Literaturzusammenstellung auf die Sorptionsreaktionen und die vorgeschaltete Oxidation von NO. Bei vielen Veröffentlichungen wird in den Untersuchungen auf ein vereinfachtes Modell- $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator-System, bestehend aus BaO, Pt und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückgegriffen. Die Ergebnisse stützen sich hierbei vor allem auf Modellgasexperimente und IR-spektroskopische Untersuchungen.

### NO-Oxidation

Angenommen wird, dass unter oxidierenden Bedingungen ( $\lambda > 1$ ) die Stickoxide zuerst am Edelmetallkontakt (Pt) zu  $\text{NO}_2$  oxidiert werden [Fri-00, Fri-98, Hua-01b, Ols-99]:

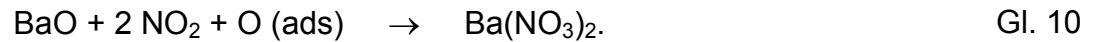


Dass diese Reaktion entscheidenden Einfluss auf den gesamten Speichervorgang hat, zeigen zahlreiche Experimente. So belegen Untersuchungen am System  $\text{BaO/Al}_2\text{O}_3$  [Nov-04b], dass bei Behandlung mit NO in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  nahezu keine Adsorption stattfindet. Anders verhält es sich, wenn Pt zugegen ist ( $\text{Pt-Ba}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), hier kann eine Einspeicherung detektiert werden. Weiterhin wird der Einfluss von  $\text{O}_2$  durch die verstärkte NO-Einspeicherung bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks experimentell bekräftigt [Tak-96].

### $\text{NO}_x$ -Sorption

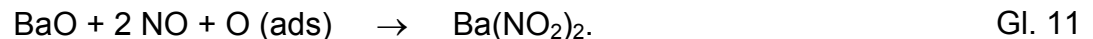
Ausgehend von verschiedenen experimentell gefundenen Abhängigkeiten gibt es in der Literatur diverse Reaktionsvorschläge, wie die Speicherung des  $\text{NO}_x$  erfolgt und welche Spezies sich dabei bilden. Nachfolgend sind die diskutierten Einzelreaktionen aufgeführt.

Hauptsächlich wird die Bildung des Nitrats ausgehend von  $\text{NO}_2$  beschrieben [Rod-01, Pri-03, Li-01b]. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass auch für die Bildung des Nitrats aus BaO und  $\text{NO}_2$  ein weiterer Oxidationsschritt nötig ist, der oftmals so formuliert wird:

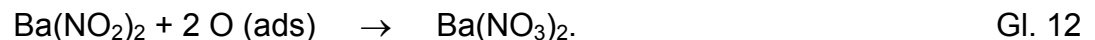


Fridell et al. berichten, dass die Einspeicherung nur erfolgt, wenn Edelmetallkomponenten in direkter Nachbarschaft zu den Speicherkomponenten auf dem Trägermaterial vorliegen und deuten dies als einen Hinweis darauf, dass atomarer Oberflächensauerstoff für die Speicherung notwendig ist [Fri-99]. Eine andere Publikation postuliert, dass Pt auch bei der Speicherung von  $\text{NO}_2$  eine katalysierende Rolle übernimmt, da es das  $\text{NO}_2$  auf der Pt-Oberfläche zum  $\text{NO}_3^-$  oxidiert, welches dann zur Speicherkomponente weitertransportiert wird [Kik-02].

Weitere Veröffentlichungen beschreiben neben der Bildung von Nitraten auch die Existenz von Nitriten auf der Oberfläche [Sch-02, Li-03]:



Über diese Reaktion kann die direkte Einspeicherung von NO ohne vorangegangene Oxidation zu  $\text{NO}_2$  erklärt werden [Fri-99, Mah-99]. Oftmals wird von einer Weiterreaktion dieser Nitrite zu Nitraten berichtet [Lie-01, Hua-01b, Fan-03]:



Neben diesen Reaktionen werden weitere Reaktionsmechanismen diskutiert. So wird in Untersuchungen eine Einspeicherung von  $\text{NO}_2$  ohne Beteiligung von Sauerstoff beobachtet, wobei für 3 verbrauchte Moleküle  $\text{NO}_2$  ein Molekül NO entsteht [Ols-99, Nov-04a]:

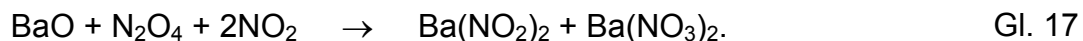


Fridell et al. schlagen hierzu einen dreistufigen Mechanismus der NO<sub>2</sub>-Adsorption vor, der über die Stufe eines Bariumperoxids läuft. Hierbei wird NO<sub>2</sub> erst lose an BaO als BaO-NO<sub>2</sub> Spezies gebunden, dann zerfällt diese Spezies in Bariumperoxid und NO, welches in die Gasphase übergeht. Bariumperoxid reagiert mit Gasphasen-NO<sub>2</sub> und bildet Bariumnitrat [Ols-01, Fri-01]. Die Gesamtstöchiometrie der Reaktionen entspricht der von Gl. 13:

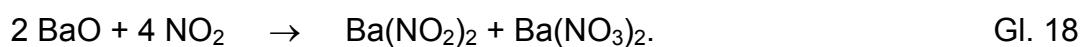


Andere Autoren widersprechen dieser Peroxid-These und postulieren die Bildung von Nitriten, die ähnlich Gl. 12, durch NO<sub>2</sub> unter Bildung von NO oxidiert werden [Can-02, Des-03].

Weitere Vorschläge beschreiben einen Adsorptionsmechanismus, der die Dimerisierung von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Adsorption der Dimere und Reaktion mit NO<sub>2</sub> zu Nitraten beinhaltet [Pat-01]:

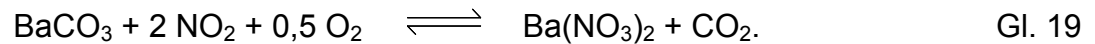


Darüber hinaus wird ein Mechanismus postuliert, bei dem durch Disproportionierung von NO<sub>2</sub> Nitrit und Nitratspezies entstehen [Nov-04a, Nov-05, Sco-04]:





Der Einfachheit halber werden die Mechanismen immer ausgehend von Bariumoxid als Speicherkomponente formuliert. Kobayashi [Kob-97] geht mit Hilfe von thermodynamischen Betrachtungen der Frage nach, ob in den Katalysatoren wirklich BaO als Speicherkomponente vorliegt. Es zeigt sich, dass in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> immer die Bildung von Bariumcarbonat und -hydroxid in Betracht gezogen werden muss, wobei sich mit CO<sub>2</sub> auch aus dem Hydroxid das Carbonat bildet. Kobayashi erweitert daher das unter Gl. 10 beschriebene Schema: Während der mageren Phase wird NO an Pt zu NO<sub>2</sub> oxidiert, welches dann durch Reaktion mit den entsprechenden Carbonaten die korrespondierenden Nitrate bildet:



Die Reaktionsgeschwindigkeit mit der die hier diskutierten Speicherkomponenten mit NO<sub>x</sub> reagieren nimmt vom Oxid über das Hydroxid zum Carbonat ab [Lie-01].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Mechanismus der NO<sub>x</sub>-Einspeicherung noch nicht endgültig aufgeklärt ist. Die genauen Vorgänge am Katalysator scheinen dabei sehr stark von Trägermaterialien und Speicherkomponenten abzuhängen. Es gibt viele Unklarheiten in Bezug auf die vorgeschlagenen Mechanismen. Verschiedentlich wird postuliert, dass die Adsorption von NO<sub>2</sub> über eine andere Route erfolgt als die Adsorption von NO oder NO/O<sub>2</sub>-Gemischen [Nov-02]. Alternativ wird von verschiedenen Reaktionsmechanismen ausgegangen, die gleichzeitig oder nacheinander ablaufen, abhängig von der Belegung des Katalysators [Epl-03]. Zahlreiche Fragen, vor allem nach der Art der eingespeicherten Spezies, sind unbeantwortet. In diesen Punkten kann die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations- (DRIFT-) Spektroskopie eventuell wertvolle Hinweise liefern, die zu einer Aufklärung des Einspeichermechanismus' beitragen können.

---

## 2.3 Motivation

Cerdioxid und seine  $\text{NO}_x$ -Speichereigenschaften stehen im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Wie bereits erwähnt, zeigen  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren eine geringe Aktivität im Tieftemperaturbereich unter  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Da die Temperatur der Dieselabgase im NEDC 50-60 % der Testzeit unter  $200\text{ }^\circ\text{C}$  liegt [Lio-02, Job-00], ist eine gute Aktivität im Tieftemperaturbereich wichtig für die gesamte katalytische Aktivität. Darüber hinaus wird im Zuge der Einführung des strahlgeführten Brennverfahrens auch für direkteinspritzende (DI) Ottomotoren die Abgas-temperatur weiter gesenkt, so dass auch hierfür eine Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens der NSC nötig ist.

Cerdioxid ist in der Autoabgaskatalyse aus dem Bereich der TWC als Sauerstoffspeicherkomponente bekannt. Darüber hinaus beschreiben Publikationen, dass  $\text{CeO}_2$  durch seine Funktion als Sauerstoffspeicher in der Lage ist, adsorbiertes  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  zu oxidieren [Tak-96]. Vergleichende Untersuchungen von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren mit und ohne Cerdioxid zeigen eine deutlich verbesserte Tieftemperaturaktivität der Katalysatoren bei Anwesenheit von  $\text{CeO}_2$ . In der Literatur wird diskutiert, ob Cerdioxid auch als  $\text{NO}_x$ -Speicher-Komponente bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielt [Lio-02]. Diese  $\text{NO}_x$ -Speichereigenschaften des Cerdioxid sind bisher wenig untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll dieses Potenzial von  $\text{CeO}_2$  als Tieftemperatur-Speichermaterial näher untersucht werden. Hierzu werden Festkörpersysteme mit Hilfe der Thermogravimetrie und der DRIFT-Spektroskopie bei verschiedenen Reaktandenzusammensetzungen untersucht.

Das Hauptaugenmerk liegt auf der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von  $\text{NO}_x$  an Cerdioxid, sowie auf der Ermittlung der adsorbierten Spezies und deren Adsorptionskinetiken bzw. Desorptionskinetiken.

Im Rahmen von Voruntersuchungen sollen zunächst Experimente zur Stabilität bei Wärmebehandlung und zum Redoxverhalten der  $\text{CeO}_2$ -Komponenten durchgeführt werden. Ziel ist es, eventuelle Sorptionsvorgänge, Aktivierungsphänomene und Unterschiede im Verhalten der Katalysatoren mit unterschiedlichen Abgaskomponenten zu ermitteln.

Darüber hinaus ist es von Interesse, welche Spezies auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und auf welche Art sie gebunden sind. Im Mittelpunkt steht die DRIFTS-Analytik unter Verwendung einer In-situ-Messzelle. Auf diese Weise sollen die Eigenschaften und hierbei vor allem das  $\text{NO}_x$ -Adsorptionsvermögen der Substanzen unter reduktiven und oxidativen Bedingungen, die Art der adsorbierten Spezies sowie deren Desorption bzw. Bindungsstärke qualitativ untersucht werden, um damit das Potenzial solcher  $\text{CeO}_2$ -haltigen Systeme für die Abgaskatalyse zu beleuchten.

## 2.4 Literaturübersicht Cerdioxid

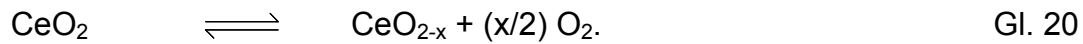
Cerdioxid spielt durch seine Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) eine zentrale Rolle in der Dreiwege-Katalyse [Kas-99]. Darüber hinaus gibt es auch Veröffentlichungen zur  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit, die  $\text{CeO}_2$  für die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Technologie interessant erscheinen lassen. Nachfolgend wird auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des  $\text{CeO}_2$  eingegangen, die Sauerstoffspeicherkapazität näher beleuchtet und bisher bekannte Ergebnisse zur  $\text{NO}_x$ -Speicherfähigkeit vorgestellt.

### 2.4.1 physikalische und chemische Eigenschaften

Die Darstellung von Cerdioxid kann sowohl durch Verbrennung von Cer bei 340 °C an trockener Luft, als auch durch die thermische Zersetzung von Cernitrat  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  an Luft bei 450 °C erfolgen [Hol-85]. Man erhält Cerdioxid, das als blassgelbes, wasserunlösliches Pulver in der Calciumfluorit-Struktur kristallisiert [Röm-95]. Es ist ein hochfeuerfestes Material, welches unter oxidierenden Bedingungen bis über 1900 °C stabil ist. Anwendung findet  $\text{CeO}_2$  als Poliermittel für optische Gläser, als Katalysator in der organischen Synthese und beim Bau von Farbfernsehröhren.

In den vergangenen Jahren rückte Cerdioxid als wichtiger Promotor in verschiedenen heterogen katalysierten Reaktionen wie z. B. der Entfernung von  $\text{SO}_2$  aus Rauchgasanlagen oder der Oxidationskatalyse in den Mittelpunkt [Tro-02, Tro-99]. Auch in der Dreiwege-Katalyse kommt dem  $\text{CeO}_2$  eine Schlüsselrolle zu, da es in der Lage ist,  $\text{O}_2$ -Schwankungen in der Abgaszusammensetzung auszugleichen und damit das  $\lambda$ -Fenster auszuweiten, in dem die Katalyse stattfinden kann. Diese Fähigkeit beruht auf der Wirkung als Sauerstoffspeicher, die eng mit dem Wechsel des Oxidationszustands zwischen Cer(IV) und Cer(III) verbunden ist [For-01].

Da die kubische Struktur von  $\text{CeO}_2$  es ermöglicht, im Gitter viele Sauerstofffehlstellen zu erzeugen, ohne dass eine strukturelle Veränderung einhergeht, ist die folgende Reaktion mit einer geringen Aktivierungsenergie verbunden und daher schnell und reversibel:



Diese Redoxchemie des  $\text{CeO}_2$  ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das Hauptinteresse liegt dabei auf der Reduktion, der Sauerstoffdiffusion und der Charakterisierung der sich dadurch bildenden Strukturen.

Diese Untersuchungen der Reduktion von  $\text{CeO}_2$  mit  $\text{H}_2$  zeigen, dass mehrere Reduktionsprozesse unterschieden werden können, die alle abweichende Reduktionskinetiken aufweisen [Alm-04]. Weiterhin zeigen TPR-Experimente, dass zuerst eine Desorption von oberflächlich adsorbierten Sauerstoffspezies stattfindet. Dann schließt sich die Reduktion von Oberflächensauerstoff an. Anhand dieser Reduktion kann durch TPR-Experimente eine Korrelation des  $\text{H}_2$ -Verbrauchs mit der BET-Oberfläche erfolgen [Per-94]. Bei höheren Temperaturen findet dann die Reduktion des Bulksauerstoffs statt. Hierbei entstehen aus der kubischen  $\text{CeO}_2$ -Phase zuerst weitere kubische Phasen, die als  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) beschrieben werden [Tro-96]. Ob der Übergang kontinuierlich ist oder ausgezeichnete intermediäre Phasen existieren [Sat-68a], wird diskutiert. Erst eine Reduktion bei Temperaturen über  $900^\circ\text{C}$  ergibt die hexagonale  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Phase [App-97]. Perrichon et al. beschreiben, dass die Bildung dieser Phase über eine kubische  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Phase erfolgt [Per-94]. Das entstehende  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ist an Luft instabil und wird schon bei Raumtemperatur oxidiert [Sat-68a, b]:



Es zeigt sich, dass die Temperaturen, bei denen diese Prozesse ablaufen, durch viele Faktoren beeinflusst werden. Neben dem Reduktionsmittel haben vor allem Edelmetallzusätze Einfluss. So zeigen TPR-Untersuchungen, dass die Reduktionstemperatur mit zunehmender EM-Beladung abnimmt, wobei sich der Einfluss lediglich auf die leichtere Reduktion des Oberflächensauerstoffs beschränkt. Weiterhin wird deutlich, dass auch die Oberflächenstruktur des  $\text{CeO}_2$  eine große Rolle bei der Reduktion spielt. Substanzen mit hoher Oberfläche neigen zu Defekten und Verunreinigungen. Diese gebildeten Oberflächenhydroxide, -nitrate und -carbonate können ebenfalls Reduktionsreaktionen auslösen. Kinetische Studien belegen, dass die Oberfläche direkten Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit hat, und dass bei größerer Oberfläche eine niedrigere Reduktionstemperatur benötigt wird.

Für eine Verwendung in der Autoabgaskatalyse ist es wichtig, dass  $\text{CeO}_2$  auch bei niedrigen Temperaturen und vor allem schnell den benötigten Sauerstoff bereitstellen kann, d. h. es wird eine hohe dynamische OSC gefordert. In diesem Zusammenhang ist eine hohe spezifische Oberfläche unerlässlich. Als problematisch erweist sich die Tatsache, dass  $\text{CeO}_2$  eine geringe thermische Stabilität besitzt und bei Temperaturen über  $900\text{ }^\circ\text{C}$  sintert, was zu einer Verringerung der Oberfläche führt [Mas-00, Tro-99]. Im Fall von hochdisperssem  $\text{CeO}_2$  zeigt sich, dass Sintereffekte nach partieller Reduktion schon ab einer Temperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten sind [Per-94].

Durch Dotierung des  $\text{CeO}_2$  mit verschiedenen Oxiden kann die thermische Stabilität erhöht werden. [Loo-00, Per-97]. Als Dotierungsmaterialien wurden z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbO}_x$  und  $\text{PrO}_x$  untersucht. Vor allem das System  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  zeigt gute Ergebnisse und ist vielfach beschrieben [Dat-99, Dat-00a, Des-00, Fal-00, For-95, For-99, Hor-98, Lei-95, Lei-96, Vid-00, Vid-01, Mam-00].

Neben der höheren thermischen Stabilität [Boz-01] sind auch Reduktionstemperaturen von  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -Mischoxiden niedriger als die von reinem  $\text{CeO}_2$ . Zurückzuführen ist das auf die erhöhte Beweglichkeit des Sauerstoffs durch die gezielte Bildung von Sauerstoffleerstellen im Gitter. Auch ist die Reduktion nicht mehr oberflächenabhängig, da die Oberflächenvorgänge von dem schnellen  $\text{O}_2$ -Transport im Gitter überlagert werden. Dadurch kann z. B. nach dem Sintern eine weitere Erniedrigung der Reduktionstemperatur beobachtet werden [Bal-95]. Es ist außerdem kein Unterschied mehr zwischen Oberflächen- und Bulkreduktion zu beobachten [Dat-00b].

#### **2.4.2 Wechselwirkungen mit verschiedenen Gasatmosphären**

Im Hinblick auf die Verwendung in der Autoabgaskatalyse sind neben der Reduktion von  $\text{CeO}_2$  mit Wasserstoff vor allem die Wechselwirkungen mit  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  mittels zahlreicher Methoden untersucht worden. Hierzu zählen z. B. Temperatur-Programmierte-Reduktionen und -Desorptionen [Per-94, Lev-91], IR-Spektroskopie [Boz-94, Bas-92, Bin-99] und XRD-Studien [Wan-02]. Viele dieser Ansätze hatten die Charakterisierung der Oxidoberflächen zum Ziel, so dass Gasspezies wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  oftmals nur als Sondenmoleküle dienten, um Aussagen über die Struktur treffen zu können.

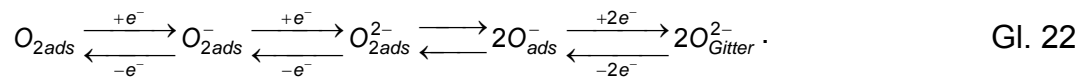
Allgemein wird angenommen, dass der  $\text{CO}$ -Adsorption eine Reduktion der Oberfläche mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen folgt. Für die  $\text{CeO}_2$ -Reduktion ist  $\text{CO}$  ein besseres Reduktionsmittel als  $\text{H}_2$ , die Reduktion läuft schon bei RT ab. Die Reduktion durch  $\text{CO}$  ist sensitiver gegenüber strukturellen und morphologischen Eigenschaften. Je perfekter die Struktur ist, umso schwieriger gestaltet sich die Reduktion. Dies macht sich bereits im vorgelagerten Schritt der  $\text{CO}$ -Adsorption bemerkbar, wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Verschiedene adsorbierte Spezies können, abhängig von den Versuchsbedingungen bzw. abhängig von der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche, beobachtet



werden. An völlig sauberen, dehydroxilierten Oberflächen entstehen bei Adsorption bei Raumtemperatur lineare CO-Spezies, Carbonate und Carboxylate, wobei die beiden letzteren durch Oxidation des CO und damit Reduktion der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche entstehen. Hydroxylgruppen an der Oberfläche verhindern die CO-Adsorption. Ebenso wird die Bildung von Carbonaten oder Carboxylaten bei reduziertem  $\text{CeO}_2$  behindert, da kein Oberflächensauerstoff zur Verfügung steht. Lineares CO adsorbiert dagegen bevorzugt an reduzierten  $\text{Ce}^{3+}$ -Zentren.

Die gebildeten Carbonate und Carboxylate, die auch bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  beobachtet werden [Dat-00b, Li-89 b-c], sind sehr stabil. Um Cerdioxid-Oberflächen frei von adsorbierten Carbonaten zu bekommen, sind Behandlungen mit Sauerstoff bei über 1000 K erforderlich. Auch werden erst bei diesen Temperaturen eventuell vorhandene Kohlenwasserstoffverunreinigungen abgebrannt [Boz-94].

Die ebenfalls stattfindende Adsorption von Sauerstoff ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen, da die resultierende Spezies als wichtige Intermediate bei vielen Oxidationsreaktionen angesehen werden [Li-88, Li-89a]. Die Wechselwirkung von  $\text{CeO}_2$  mit Sauerstoff ergibt verschiedene Arten von adsorbierten Sauerstoffspezies. Es bilden sich  $\text{O}_2^-$ -Spezies, die endständig- oder seitständig-koordiniert sein können. Oberhalb Temperaturen von 473 K bilden sich  $\text{O}_2^-$ -Radikale. Darüber hinaus wird auch von der Bildung von Peroxidspezies ( $\text{O}_2^{2-}$ ) berichtet. Das allgemeine Schema wird folgendermaßen beschrieben [Chi-00]:



Jedoch kann bei der Adsorption von  $\text{O}_2$  aus den gebildeten Spezies kein direkter Rückschluss auf den Reduktionszustand der Oberfläche gezogen werden. Es zeigt sich lediglich, dass Peroxidspezies bevorzugt auf stärker reduzierten Oberflächen gebildet werden.

### 2.4.3 NO<sub>x</sub>-Speicherung

Im Zusammenhang mit der Autoabgaskatalyse wird oftmals lediglich die Fähigkeit des CeO<sub>2</sub> erwähnt, durch die Funktion als Sauerstoffspeicher NO zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren [Tak-96]. Die oxidierenden Eigenschaften von CeO<sub>2</sub> bezüglich saurer Gase werden in der Literatur hauptsächlich im Zusammenhang mit der Reaktion von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> beschrieben. Die Wechselwirkungen von CeO<sub>2</sub> mit NO<sub>x</sub> sind meist vor dem Hintergrund der Untersuchung der Oberfläche des CeO<sub>2</sub> beschrieben [Ove-99, Niw-82].

Die NO<sub>x</sub>-Speichereigenschaften von Cerdioxid sind hingegen wenig erforscht. Einen Hinweis liefert die Untersuchung des Sorptionsverhalten von NO<sub>2</sub> an pulverförmigem CeO<sub>2</sub> mittels XANES [Rod-00]. Hier wird die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sup>2-</sup>-Ionen des CeO<sub>2</sub>-Ionengitters zu Cernitrat (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) bei Raumtemperatur beobachtet. Die thermische Zersetzung des auf diese Weise gebildeten Nitrats beginnt in Gegenwart von Sauerstoff bei 20 °C und ist bei etwa 400 °C abgeschlossen.

Liotta et al. diskutieren, ob in NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren dementsprechend auf Bariumoxid verzichtet werden kann und CeO<sub>2</sub> die Rolle des Speichermaterials komplett übernehmen könnte mit dem zusätzlichen Vorteil, auch die Reduktion der Stickoxide zu promoten [Lio-02]. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit aufgegriffen.

## 2.5 Experimenteller Aufbau

In diesem Teil der Arbeit werden der Aufbau der verwendeten Anlagen und die Durchführung der einzelnen Messungen beschrieben sowie Besonderheiten der Messmethoden erklärt.

### 2.5.1 TG/DTA-MS

#### 2.5.1.1 *Verwendete Messanlage*

Zur reaktionstechnischen Untersuchung von heterogen katalysierten Reaktionen bietet sich die Verwendung transienter Methoden an. Zur Durchführung dieser Messungen wird eine gekoppelte TG/DTA-MS-Einheit verwendet.

##### 2.5.1.1.1 Fließbild der Anlage

Abb. 10 zeigt das Fließbild der gesamten Anlage. Die Apparatur besteht aus einer Gasversorgung, einem Sättigungssystem für flüssige Reaktanten und dem analytischen Teil. Letzterer setzt sich aus der Mikrowaage für die TG/DTA-Messungen und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zusammen.

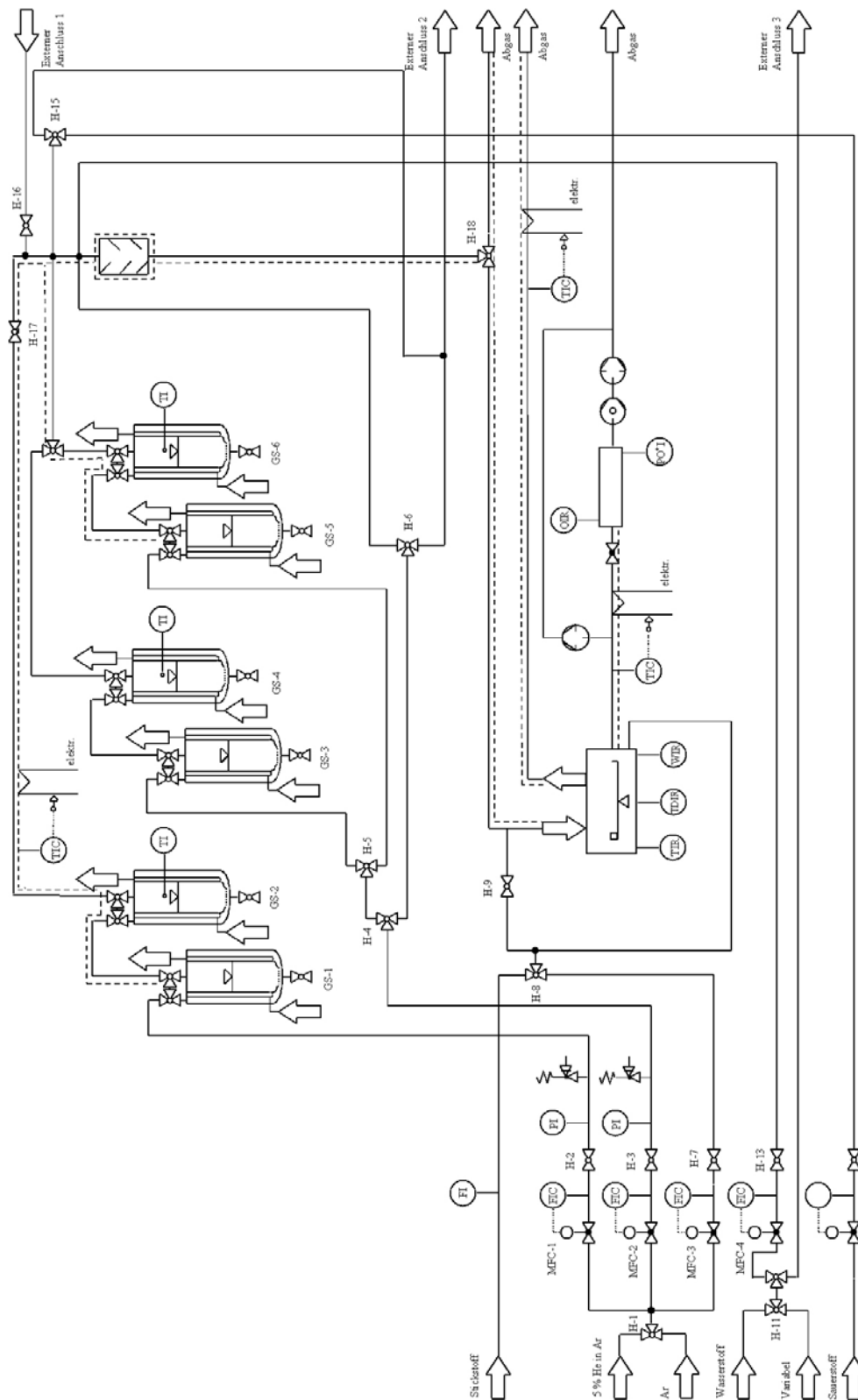


Abb. 10: Fließbild der TG/DTA-MS Anlage.

#### 2.5.1.1.2 Gasversorgung

Zur Gasversorgung stehen neben den Inertgasen Argon und Stickstoff die Reaktionsgase Wasserstoff, Sauerstoff und wahlweise Ethylen oder Propylen zur Verfügung. Darüber hinaus können NO und NO<sub>2</sub> zudosiert werden. Auch können flüssige Reaktanten eingesetzt werden. Hierzu wird mittels zweistufiger Sättigersysteme ein Trägergas mit den Flüssigkeiten angereichert. Ausführliche Beschreibungen der Sättigersysteme finden sich bei [Böh-99]. Die Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern. Das Inertgas wird zum Schutz der Messelektronik auf der Rückseite der Thermowaage eingeleitet, während die Reaktionsgase direkt in den Ofenraum der Mikroströmungswaage geführt und hier mit dem Inertgas zur gewünschten Endkonzentration gemischt werden.

#### 2.5.1.1.3 TG/DTA-MS-Einheit

Das zentrale Element der Anlage ist die Mikroströmungswaage TG/DTA 220 der Firma Seiko. Sie besteht aus einem Bereich in dem die Messelektronik und die Aufhängung der Wägearme untergebracht sind und einem fahrbaren Schlitten, auf dem sich der beheizte Reaktionsraum befindet (Abb. 11). Beide Teile sind durch eine Röhre verbunden, die die Wägearme führt und bei geschlossenem Schlitten mittels einer Dichtung aus Viton® die Mikroströmungswaage abdichtet. Die Reaktionsgaszuleitung führt durch dieses Verbindungsstück direkt in den Reaktionsraum. Die Zuleitung des Inertgasstroms erfolgt über das Gehäuse, das die Messelektronik beinhaltet. Dadurch ist gewährleistet, dass keine Reaktionsgase in den Messelektronikbereich strömen können. Dies würde zu verfälschten Ergebnissen führen, da sich Gase in dem Gehäuse sammeln und erst zeitlich verzögert wieder in den Reaktionsraum gelangen und dadurch die Gaszusammensetzungen verändern könnten. An den Wägearmen befinden sich Platinträger mit Probenschalen, in die die inerte Referenz und das CeO<sub>2</sub>-Pulver eingefüllt werden. An beiden Wägearmen befinden sich Thermoelemente, die eine gleichzeitige Durchführung der Differenzthermoanalyse erlauben.

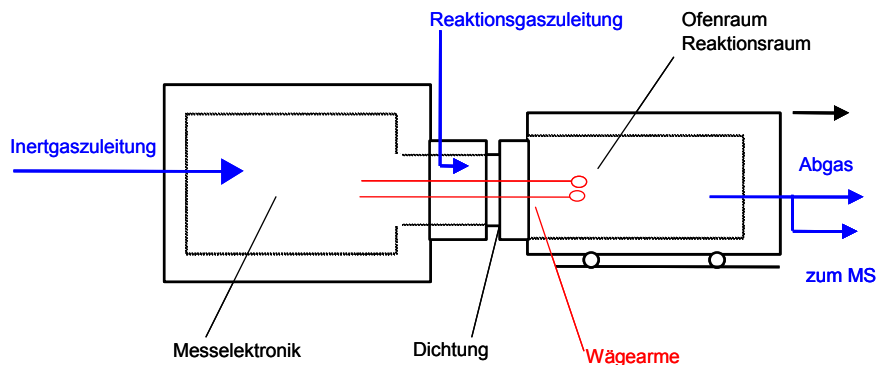


Abb. 11 Schematische Darstellung der Thermowaage in geschlossenem Zustand.

Die Thermowaage ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Hiden Analytical Ltd. gekoppelt. Das Abgas aus der Strömungswaage wird abgesaugt und über ein entmischungsfrei arbeitendes Einlasssystem in das MS geleitet. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der Mikroströmungswaage, sowie des Reaktionsgas- und Inertgaseinlasssystems findet sich in der Arbeit von Kunert [Kun-03].

### 2.5.1.2 Durchführung der Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Temperatur-Programmierte-Desorptionen (TPD) unter Inertgas, Temperatur-Programmierte-Reduktionen (TPR) und -Oxidationen (TPO) sowie Adsorptionsuntersuchungen von  $\text{NO}_x$  mit anschließender TPR an  $\text{CeO}_2$ -Pulvern durchgeführt. Dazu werden etwa 20-30 mg des  $\text{CeO}_2$  in eine Wägeschale aus Aluminium eingefüllt. Als Referenz wird bei allen Messungen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet, das in der gleichen Menge wie das  $\text{CeO}_2$  in einer Aluminiumschale auf der Referenzseite eingewogen wird. Bei allen Versuchen wird als Inertgas Stickstoff mit 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Argon eingesetzt, wobei der gesamte Volumenstrom durch den Reaktionsraum der Thermowaage immer  $100 \text{ mL min}^{-1}$  beträgt.

### 2.5.1.2.1 TPD unter Inertgas

Diese Form der Temperatur-Programmierten-Experimente unter Inertgas dienen dazu, eventuelle Veränderungen des  $\text{CeO}_2$  in Abwesenheit von Reaktionsgas bei Temperaturvariation zu erfassen. Sie erfüllen die Funktion von Referenzmessungen. Die Durchführung der TPD unter Inertgas ist in Abb. 12 schematisch dargestellt und wird im Folgenden erläutert.

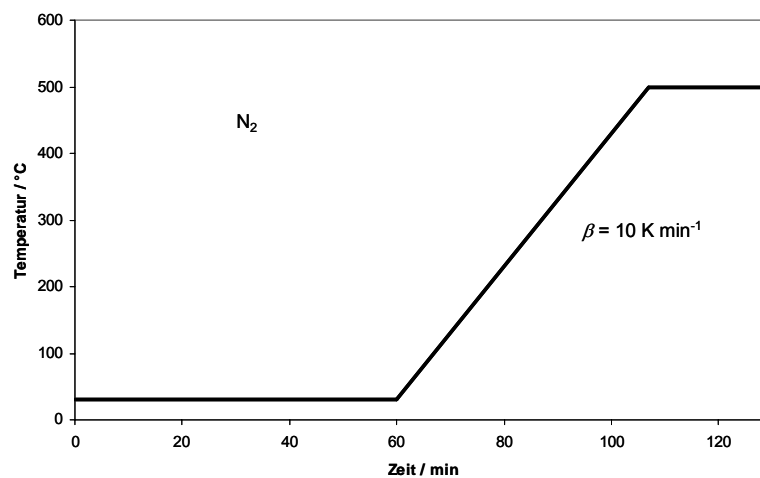


Abb. 12: Schematische Darstellung der TPD unter Inertgas.

Da das  $\text{CeO}_2$ -Pulver beim Spülen mit trockenem Inertgas eine Massenabnahme durch Feuchtigkeitsverlust zeigt (vgl. Kap. 3.1.2), wird das Pulver zuerst mit Inertgas bei 30  $^{\circ}\text{C}$  60 min gespült. An die Vorbehandlung schließt sich eine Temperaturrampe unter Inertgas von 30 bis 500  $^{\circ}\text{C}$  mit einer konstanten Heizrate von  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$  an. Ist die Endtemperatur von 500  $^{\circ}\text{C}$  erreicht, wird das System noch weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Das Thermogramm und das zeitlich aufgelöste Massenspektrum werden für die gesamte Versuchsdurchführung aufgezeichnet.

#### 2.5.1.2.2 TPR und TPO

Die TPR und TPO liefern gezielte Informationen über die am  $\text{CeO}_2$  ablaufenden Redoxprozesse. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der TPR das Reduktionsmittel in der Regel einen erheblichen Einfluss auf das Redoxverhalten ausübt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reduktionen mit Wasserstoff durchgeführt. Die Durchführung der TPO und TPR entspricht dem der TPD (2.5.1.2.1), lediglich die verwendete Gasatmosphäre wird variiert. Die Temperaturrampe findet bei der TPO unter 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , bei der TPR unter 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{H}_2$  in Inertgas statt. Wieder werden die Thermogramme und das zeitaufgelöste Massenspektrum für die gesamte Versuchsdurchführung aufgezeichnet.

#### 2.5.1.2.3 $\text{NO}_x$ -Adsorptionsmessungen mit anschließender TPD

Den Adsorptionsexperimenten geht eine Vorbehandlung des  $\text{CeO}_2$ -Pulvers voraus (vgl. Kap. 3.1.2). Soweit nicht anders beschrieben, besteht diese aus einer Temperaturrampe von 30 bis 300 °C mit  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$  unter 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ . Ist die Endtemperatur erreicht, wird das  $\text{CeO}_2$  eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gespült, dann wird unter Inertgas auf die jeweilige Adsorptionstemperatur abgekühlt. Die Vorbehandlung dient dazu, reproduzierbare Ausgangszustände herzustellen.

Die Adsorptionsexperimente finden durch sprunghaftes Umschalten von Inertgas auf Reaktionsgas statt. Die Adsorptionstemperaturen werden hierbei zwischen 50 und 300 °C variiert. Einem Separationsansatz folgend werden die Stickoxide einzeln untersucht und Messungen mit folgenden Gasatmosphären durchgeführt:

- $\text{NO}$
- $\text{NO/O}_2$
- $\text{NO}_2/\text{O}_2$ .



Die Konzentration der  $\text{NO}_x$ -Komponenten beträgt, sofern nicht anders erwähnt, bei allen Messungen 1000 ppm ( $\text{L L}^{-1}$ ). Die Sauerstoffkonzentration liegt bei 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ). Das NO liegt gasförmig mit einer Konzentration von 2,48 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) in Argon vor. Das verwendete  $\text{NO}_2$  liegt ebenfalls in Argon vor, ist aber durch Sauerstoff im Verhältnis 1:1 stabilisiert (1000 ppm ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{NO}_2$ , 1000 ppm ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$  in Argon).

Nach der Adsorptionsphase folgt eine Spülphase bei Adsorptionstemperatur unter Inertgas, an die sich eine TPD unter  $\text{N}_2$  anschließt, die aus einer Desorptionsrampe bis 500 °C mit einer Heizrate von  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$  besteht. Ist die Endtemperatur von 500 °C erreicht, wird das System weiter bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Massenänderung mehr zu beobachten ist.

Die Versuchsdurchführung ist in Abb. 13 beispielhaft für eine  $\text{NO/O}_2$ -Adsorption bei 100 °C dargestellt. Bei allen Versuchen werden die Thermogramme während der gesamten Versuchsdurchführung aufgezeichnet. Das zeitlich aufgelöste Massenspektrum wird während der Adsorptionsphase und für die Dauer der Desorptionsrampe aufgezeichnet.

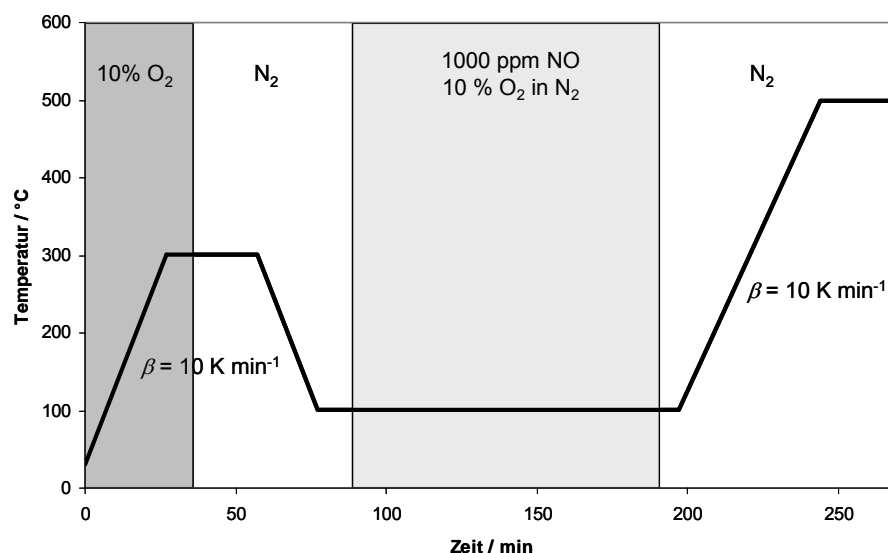


Abb. 13 Schematische Darstellung eines Adsorptionsexperiments mit  $\text{NO/O}_2$  bei 100 °C mit anschließender TPD.

## 2.5.2 DRIFTS

### 2.5.2.1 *Verwendete Messanlage*

Für die Untersuchungen wurde eine bestehende DRIFTS-Apparatur eingesetzt. Entwicklung und Aufbau sind in den Arbeiten von Krauß und Drochner umfassend beschrieben [Kra-00, Dro-02]. Theoretisch weiterführende Aspekte und eine grundlegende Funktionsbeschreibung finden sich bei Drochner. Nachfolgend wird eine Übersicht der DRIFTS-Anlage gegeben.

#### 2.5.2.1.1 Fließbild der DRIFTS-Anlage

Abb. 14 zeigt das Fließbild der gesamten DRIFTS-Anlage. Im Folgenden wird auf die Gasversorgung und die Messzelle eingegangen.

#### 2.5.2.1.2 Gasversorgung

Zur Gasversorgung der DRIFTS-Zelle stehen Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Ethen und Propen zur Verfügung. Darüber hinaus können die erforderlichen Abgaskomponenten NO, NO<sub>2</sub> und CO zugemischt werden. Auch an dieser Anlage stehen zweistufige Sättigersysteme zu Verfügung, durch die ein Trägergas mit Flüssigkeit beladen werden kann. Die Dosierung der einzelnen Gaskomponenten erfolgt mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern.

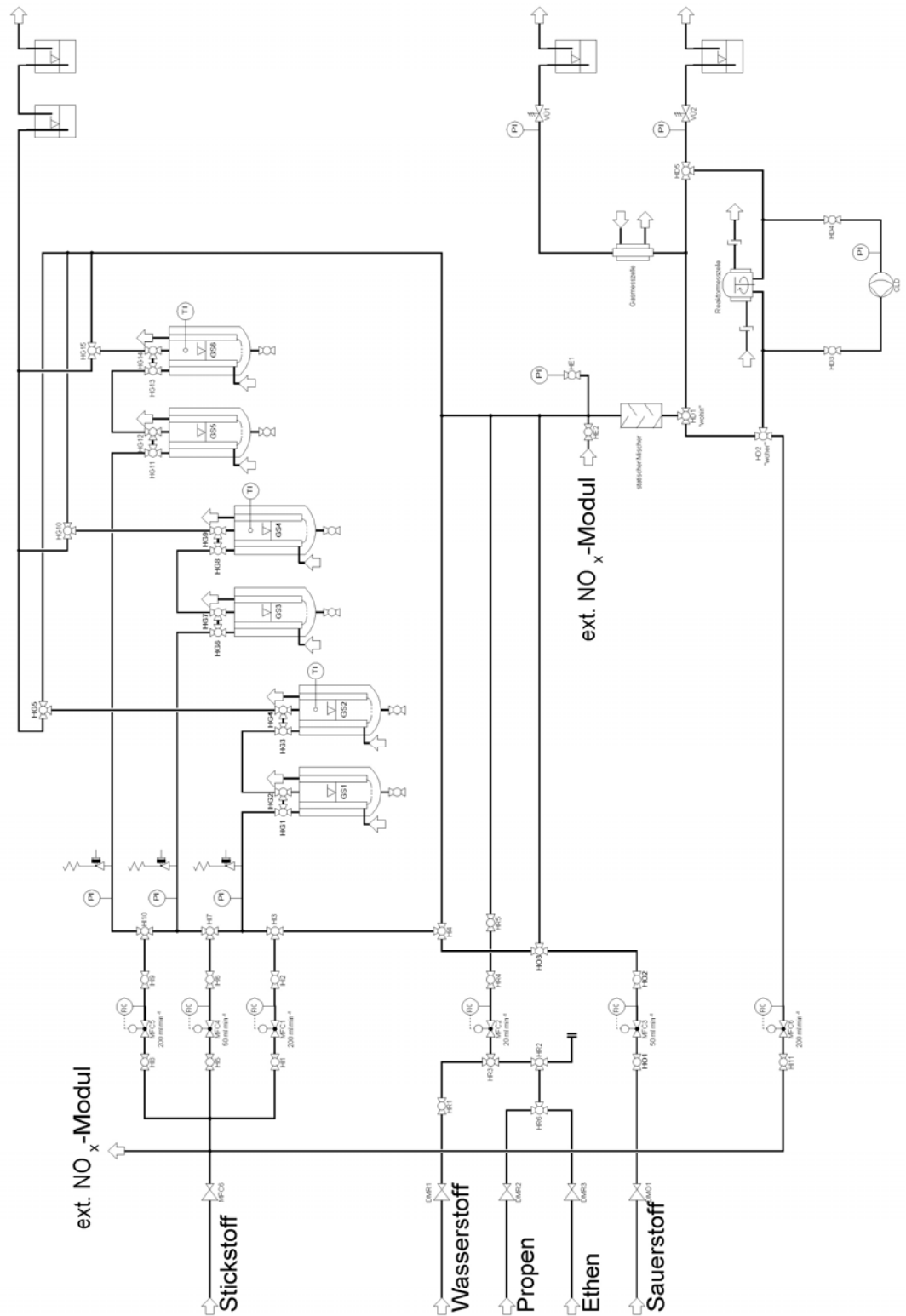


Abb. 14 Fließbild der DRIFTS-Apparatur.

### 2.5.2.1.3 Messapparatur

Die verwendete Messapparatur besteht aus einem FT-IR-Spektrometer FTS 175 C der Firma BIO-RAD, das über einen Computer mit Hilfe der WIN-IR-Software gesteuert wird. Der IR-Strahl wird über einen Spiegel in einen externen Probenraum gelenkt, in dem sich ein spezielles Spiegelsystem zur Aufnahme der DRIFT-Spektren befindet. In diesem sogenannten Praying-Mantis-System ist eine spezielle Reaktionsmesszelle eingebaut, in der sich Reaktionen unter definierter Atmosphäre und Temperatur durchführen lassen und die somit besonders für In-situ-Untersuchungen geeignet ist. Das Spektrometer und der externe Probenraum werden mit kalt verdampftem Stickstoff ( $200 \text{ L h}^{-1}$ ) gespült, um Wasser und Kohlendioxid aus dem Strahlengang zu eliminieren [Dro-00].

### 2.5.2.1.4 Reaktormesszelle

Die verwendete in-situ Reaktionskammer [Feh-00] ermöglicht es, zwei Probenbehälter aufzunehmen, die durch einen drehbaren Probenträger abwechselnd in den IR-Strahlengang gebracht werden können. Eine schematische Darstellung der Messzelle und des zugrundeliegenden Messprinzips ist in Abb. 15 zu sehen.

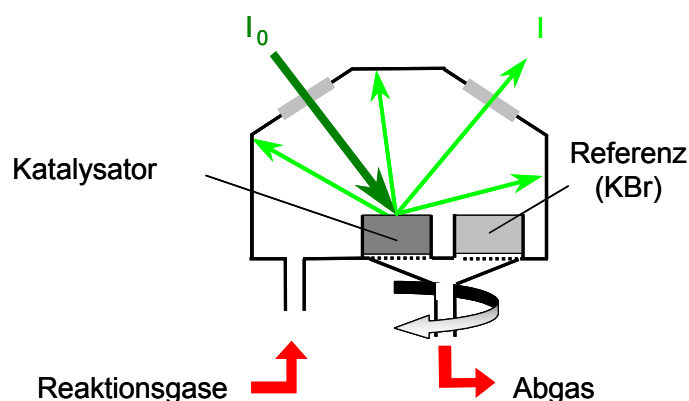


Abb. 15: Schematische Darstellung der DRIFTS-Zelle.

Dadurch, dass in die Reaktormesszelle die Katalysatorprobe, in diesem Fall CeO<sub>2</sub>-Pulver, und die Referenz gleichzeitig eingefüllt werden können, ist es möglich, ein Hintergrundspektrum direkt unter Reaktionsbedingungen aufzunehmen. Absorptionsbanden der Gasphase und Absorptionsbanden, hervorgerufen durch eventuelle Beläge auf den Fenstern, können so eliminiert werden. Die Spektren zeigen somit ausschließlich die Absorptionen des CeO<sub>2</sub>-Pulvers und eventuell vorhandener Adsorbate.

Unter den Probenköpfchen befinden sich zwei Heizpatronen, die über einen Regler eine genaue Temperatureinstellung des Pulvers ermöglichen. Das Reaktionsgas wird über einen Anschluss am Boden der Reaktionskammer zugeführt, strömt parallel durch die CeO<sub>2</sub>- und die Referenzschüttung und wird dann über einen zweiten Anschluss abgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Reaktormesszelle findet sich in der Arbeit von Krauß [Kra-00].

#### 2.5.2.1.5 Kopplung mit dem Chemoluminiszenzdetektor

Zur Untersuchung des Abgases der DRIFTS-Zelle auf NO und NO<sub>2</sub> wird die Zelle mit einem Chemoluminiszenzdetektor (Ecophysics, CLD 700 EL ht) gekoppelt wie im Fließbild dargestellt (Abb. 14).

Der Chemolumineszenzdetektor (CLD) zur quantitativen Erfassung von NO und NO<sub>2</sub> arbeitet nach folgendem Messprinzip. NO wird durch Ozon zu angeregtem NO<sub>2</sub> oxidiert:



Dieses angeregte NO<sub>2</sub> geht durch Stöße mit anderen Molekülen oder durch Emission von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand über:



Die Strahlungsemission liegt hierbei im Wellenlängenbereich von 600-3000 nm, mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 1200 nm. Diese Chemolumineszenz ist bei dem durch die Verdünnung mit Luft vorliegenden großen  $\text{O}_2$ -Überschuss proportional zur NO-Konzentration im Probengas.

Um den  $\text{NO}_2$ -Gehalt des Probengases zu messen, muss  $\text{NO}_2$  zuerst katalytisch in NO umgewandelt werden ( $\text{NO}_x$ -Konverter in Abb. 16), das dann den obigen Gleichungen entsprechend reagiert. Dadurch wird dann die Summe aus NO und  $\text{NO}_2$  bestimmt. Das verwendete Gerät gewährleistet durch ein Zwei-Kammern Prinzip die gleichzeitige Messung von NO und der Summe aus NO und  $\text{NO}_2$ . Durch Differenzbildung wird der  $\text{NO}_2$ -Gehalt bestimmt.

Nachfolgend ist schematisch der Messaufbau des CLD mit zwei Messkammern dargestellt.

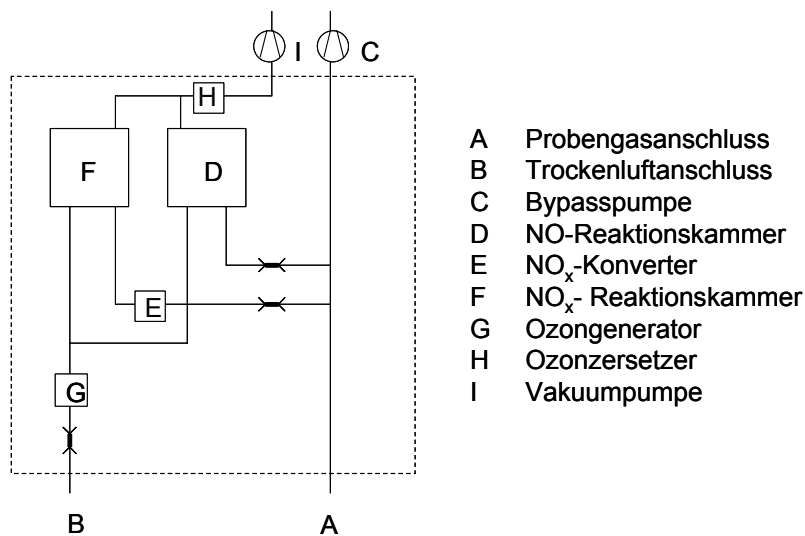


Abb. 16: Schematische Darstellung des CLD [ECO].

### **2.5.2.2 Durchführung der Messungen**

Auch mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie werden die Veränderungen des  $\text{CeO}_2$  bei Oxidation, Reduktion, Adsorption und Desorption von  $\text{NO}_x$  untersucht. Das  $\text{CeO}_2$ -Pulver wird hierbei gegen eine Referenzsubstanz vermessen. Bei allen Messungen wird  $\text{N}_2$  als Inertgas verwendet, wobei der gesamte Volumenstrom einschließlich der Reaktionsgase durch die DRIFTS-Zelle immer  $160 \text{ mL min}^{-1}$  beträgt. Die Temperatur der untersuchten Schüttung kann dabei zwischen 0 und  $300^\circ\text{C}$  variiert werden.

#### **2.5.2.2.1 Begriffsdefinition**

In den nachfolgenden Kapiteln werden unterschiedliche Spektrendarstellungen aufgeführt und in diesem Zusammenhang die Begriffe Spektrum, Hintergrund-, Differenz-, Kinetik- und Gasphasenspektrum verwendet. Deren Definitionen bzw. Entstehungswege seien an dieser Stelle allgemein erläutert. Wenn nicht anders aufgeführt beinhaltet jedes der Spektren die Akkumulation von mindestens 100 einzelnen Scans. Die Auflösung der Spektren beträgt  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **Hintergrundspektrum**

Im Hintergrundspektrum verdeutlichen sich die aus einer Einzelmessung resultierenden Signalintensitäten. Im Gegensatz zu allen anderen Spektrenarten birgt es keinen relativen Bezug zu einer anderen Messung. Somit beinhaltet es die Informationen, die aus der Gesamtheit aller Teilabsorptionen über den gesamten Strahlengang resultieren. Beiträge zur Absorption können dabei durch die Probe, Gase im Innen- und Außenraum der Zelle, Deposite, Zellfenster und Spektrometerbauteile bedingt sein.

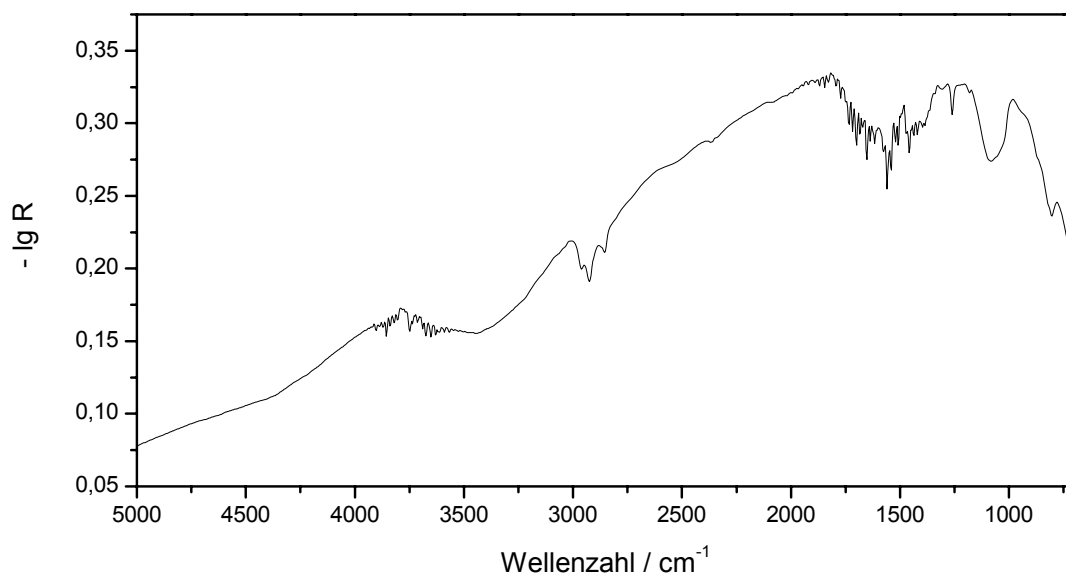


Abb. 17 Hintergrundspektrum von KBr unter  $N_2$  bei 100 °C.

Typisch für ein Hintergrundspektrum ist das Auftreten der Banden bei 2963, 2926 und 2856  $cm^{-1}$ . Laut Auskunft der Fa. Digilab werden diese durch den Strahlteiler des Spektrometers verursacht [Web]. Weiterhin treten intensive Kohlendioxid- (2362, 2342  $cm^{-1}$ ) und Wasserbanden (3960-3420 und 2070-1280  $cm^{-1}$ ) auf. Diese sind stets im Hintergrund vorhanden und selbst nach Spülung des Innenraums des Spektrometers sowie des externen DRIFTS-Aufbaus mit trockenem Stickstoff (200  $L h^{-1}$ ) noch zu beobachten.

### Spektrum

Die verwendete DRIFTS-Messanordnung beruht auf einer Einstrahltechnik. Zur Aufnahme eines Spektrums fordert die Spektrometersoftware (Win-IR 4, Fa. Biorad) die Angabe eines Hintergrundspektrums. Ein Spektrum enthält somit den relativen Bezug zu einem zuvor gemessenen Hintergrundspektrum einer beliebigen Referenzsubstanz. Die durch die Bauteile des Spektrometers verursachten Banden werden hierbei eliminiert. Um den Einfluss störender Absorptionseffekte möglichst gering zu halten, wären zwischen der Hintergrund- und Probenmessung näherungsweise stationäre Bedingungen im gesamten



Versuchsaufbau bzw. im Bereich des Strahlengangs erforderlich. Dies ist mit der beschriebenen Reaktionszelle gewährleistet. Bei der Reflexionsspektroskopie ist es üblich, den relativen Reflexionsgrad oder dessen negativen dekadischen Logarithmus aufzutragen (R- oder  $-\lg R$ -Darstellung), äquivalent zu den aus der Transmissionsspektroskopie bekannten Transmissions- oder Extinktionsdarstellungen. In dieser Arbeit wird die  $-\lg R$ -Darstellung verwendet.

#### Differenz- oder Adsorbatspektrum

Im Vergleich zu den Bandenintensitäten der Katalysatoren bzw. der Trägermaterialien sind die der Adsorbate relativ niedrig. Die Adsorbatbanden können dadurch leicht übersehen werden, wenn nur das Spektrum des belegten Katalysators betrachtet wird. Durch Subtraktion zweier Spektren, die vor und nach einer Adsorption aufgenommen werden, entsteht ein Spektrum, das lediglich die entstehenden Änderungen zeigt. Dieses Spektrum wird als Differenz- oder Adsorbatspektrum bezeichnet. Die Subtraktion wird dabei in der  $-\lg R$ -Skala durchgeführt, was einer Division in der R-Skala entspricht.

#### Kinetikspektrum

Zur Detektion von schnell ablaufenden Veränderungen, z. B. nach einem Wechsel der Gasatmosphäre oder während Temperaturänderungen wird ein Satz von 500 Spektren des Katalysators mit jeweils 10 akkumulierten Scans aufgenommen. Von allen Spektren wird ein Differenzspektrum zu der vorher vermessenen Referenz gebildet. Dieser Satz von 500 Differenzspektren wird nachfolgend kurz als Kinetikspektrum bezeichnet.

#### Gasphasenspektrum

Trotz der Tatsache, dass es sich bei der DRIFT-Spektroskopie um eine Methode zur Analyse von Pulvern handelt, lassen sich bei der Anwendung von geschlossenen Zellen ebenso IR-Spektren einer Gasphase isolieren. Dazu wird die Zelle mit einem IR-inaktivem Gas ( $N_2$ ) gespült und dann ein Hintergrundspektrum einer inerten und ebenfalls IR-inaktiven Referenz (KBr) aufgenommen. Anschließend wird das Spektrum der Referenz in Anwesenheit der

gewünschten Gasphase ermittelt. Bei genügend hoher Gaskonzentration bzw. Intensität der betreffenden Gasbanden sind Teilabsorptionen durch Adsorbate an den Fenstern oder der Referenzsubstanz vernachlässigbar. Das aufgenommene Spektrum entspricht dann qualitativ dem Gasphasenspektrum.

#### 2.5.2.2.2 Messungen unter Inertgas

Diese Messungen dienen dazu, eventuelle Veränderungen des  $\text{CeO}_2$ -Pulvers unter Inertgas bei Temperaturvariation zu erfassen. Sie erfüllen die Funktion von Referenzmessungen. Bei den DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen wird jeweils ein Spektrensatz aufgenommen, bestehend aus:

- $\text{CeO}_2$ -Hintergrundspektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenz-Hintergrundspektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenzspektrum (200 akkumulierte Scans)
- $\text{CeO}_2$ -Spektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenzspektrum (200 akkumulierte Scans).

Die Aufnahme der Referenz-Spektren vor und nach der Katalysatorvermessung ermöglicht es, etwaige Veränderungen der Referenz zu detektieren. Im Idealfall einer sich völlig inert verhaltenden Referenz sollte sich für diese Spektren jeweils eine Nulllinie ergeben.

#### 2.5.2.2.3 $\text{NO}_x$ -Adsorptionsmessungen

Bei den meisten Adsorptionsexperimenten wird auf folgendes Grundschema zurückgegriffen:

1. Vorbehandlung der  $\text{CeO}_2$ - und  $\text{KBr}$ -Pulver (10 %  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ , 300 °C, 1h)
2. Spülung der Messapparatur mit Stickstoff über eine Stunde. Hierdurch werden störendes Kohlendioxid und Wasser aus dem Strahlengang

entfernt. Gleichzeitig erfolgt die Abkühlung der Zelle auf die gewünschte Adsorptionstemperatur.

3. Aufnahme eines Spektrensatzes unter  $N_2$ -Atmosphäre: Der Spektrensatz besteht aus folgenden Einzelspektren:

- $CeO_2$ -Hintergrundspektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenzsubstanz-Hintergrundspektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenzsubstanz-Spektrum (100 akkumulierte Scans)
- $CeO_2$ -Spektrum (1000 akkumulierte Scans)
- Referenzsubstanz-Spektrum (100 akkumulierte Scans)

Das Katalysator-Spektrum dieses Spektrensatzes dient jeweils als Referenzspektrum, um die Veränderungen an der Katalysatoroberfläche infolge von Adsorptionen diskutieren zu können.

4. Während des Umschaltens von  $N_2$  auf das  $NO_x$ -Gemisch durch einen Konzentrationssprung wird zur Detektion dynamischer Prozesse ein Kinetikspektrum des  $CeO_2$  - 500 Einzelspektren á 10 akkumulierte Scans - im Abstand von je 5 s aufgenommen.
5. Weitere Spektrensätze unter  $NO_x$ -Atmosphäre werden nach 30, 60 und 120 Minuten erstellt. Diese Spektrensätze entsprechen dem unter Punkt 3 aufgeführten Spektrensatz.
6. Anschließend wird die Gasatmosphäre vom  $NO_x$ -Gemisch auf  $N_2$  umgestellt. Erneut wird ein Kinetikspektrum (analog zu Punkt 4) erzeugt.
7. Abschließend wird, nachdem eine halbe Stunde mit Stickstoff gespült wurde, ein weiterer Spektrensatz erstellt (analog Punkt 3).

Einem Separationsansatz folgend, werden auch in der DRIFTS-Zelle in-situ-Untersuchungen mit folgenden Gasatmosphären durchgeführt:

- NO
- $NO/O_2$
- $NO_2/O_2$ .

Die Konzentration der  $\text{NO}_x$ -Komponenten beträgt, wenn nicht anders erwähnt, 1000 ppm ( $\text{L L}^{-1}$ ). Die Sauerstoffkonzentration liegt bei 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ). Um den Einfluss von Sauerstoff zu ermitteln, werden einige Messreihen mit  $\text{O}_2$ -Konzentrationen zwischen 1000 ppm und 50 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) durchgeführt.

Teilweise wird dieses Grundschemata erweitert und z. B. durch eine TPD ergänzt, oder es wird eine Nachbehandlung angeschlossen. Diese Varianten werden im Ergebnisteil genauer diskutiert.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Charakterisierung des $\text{CeO}_2$

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von  $\text{NO}_x$  an  $\text{CeO}_2$ . Um das verwendete  $\text{CeO}_2$  vor den  $\text{NO}_x$ -Adsorptionsuntersuchungen näher zu charakterisieren, wurden im Vorfeld verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet. Hierzu gehören physikalische Methoden, wie z. B. die Bestimmung der Oberfläche des untersuchten Pulvers und HR-TEM-Aufnahmen. Außerdem dient dieses Kapitel dazu, in TP-Untersuchungen die Reaktionen des  $\text{CeO}_2$  unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen zu bestimmen, eventuell nötige Vorbehandlungen zu erkennen und die DRIFT-Spektren des  $\text{CeO}_2$  darzustellen. Diese Voruntersuchungen dienen dazu, das Ausgangsmaterial kennen zu lernen, um etwaige Effekte, die sich später durch die  $\text{NO}_x$ -Adsorption ergeben, genauer definieren zu können und von Reaktionen zu unterscheiden, die sich durch Temperatureinfluss oder Redoxprozesse auch ohne die Reaktion mit  $\text{NO}_x$  ergeben.

#### 3.1.1 TPD-Untersuchungen des unbehandelten $\text{CeO}_2$ -Pulvers

Bei dem untersuchten Cerdioxid handelt es sich um pulverförmiges Material. Die thermogravimetrischen TPD-Untersuchungen des unbehandelten Pulvers unter Inertgas zeigen, dass das verwendete  $\text{CeO}_2$  beim Spülen mit trockenem Inertgas bereits bei Raumtemperatur kontinuierlich an Masse verliert. Der Masseverlust bei der angewendeten TPD-Methode (vgl. Kap. 2.5.1.2.1) ist bei  $550^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Insgesamt verliert das eingesetzte  $\text{CeO}_2$  ca. 8,5 % seiner eingewogenen Masse.

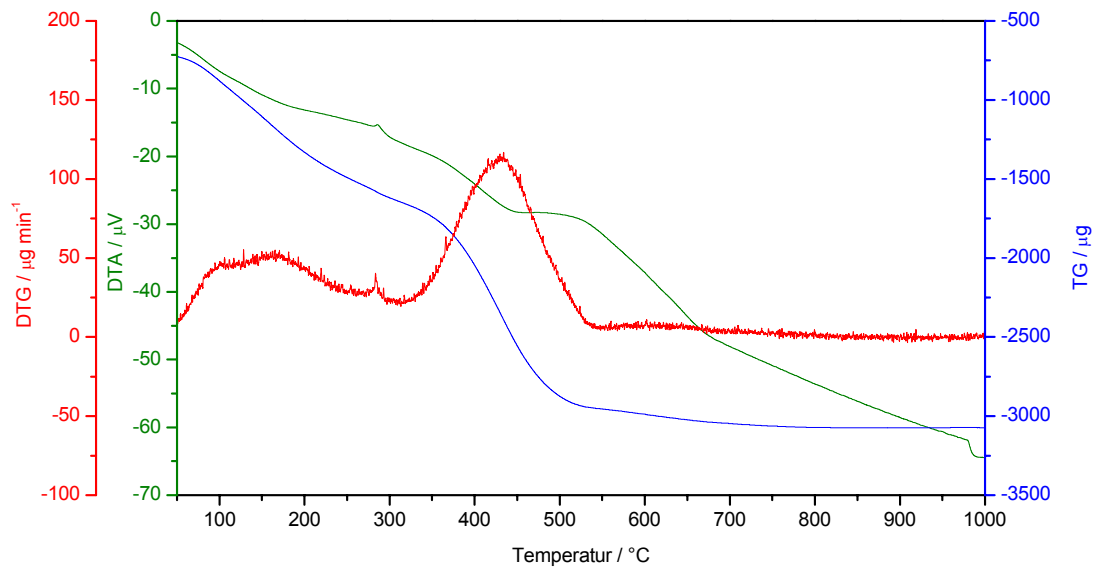


Abb. 18 Thermogramm der TPD von CeO<sub>2</sub> unter Inertgas  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Anhand des DTG-Signals können dabei verschiedene Prozesse unterschieden werden. Das Signal zeigt einen sehr breiten Peak mit zwei Maxima bei 100 und 163 °C. Die stärkste Desorption wird durch einen Peak mit einem Maximum bei 430 °C markiert.

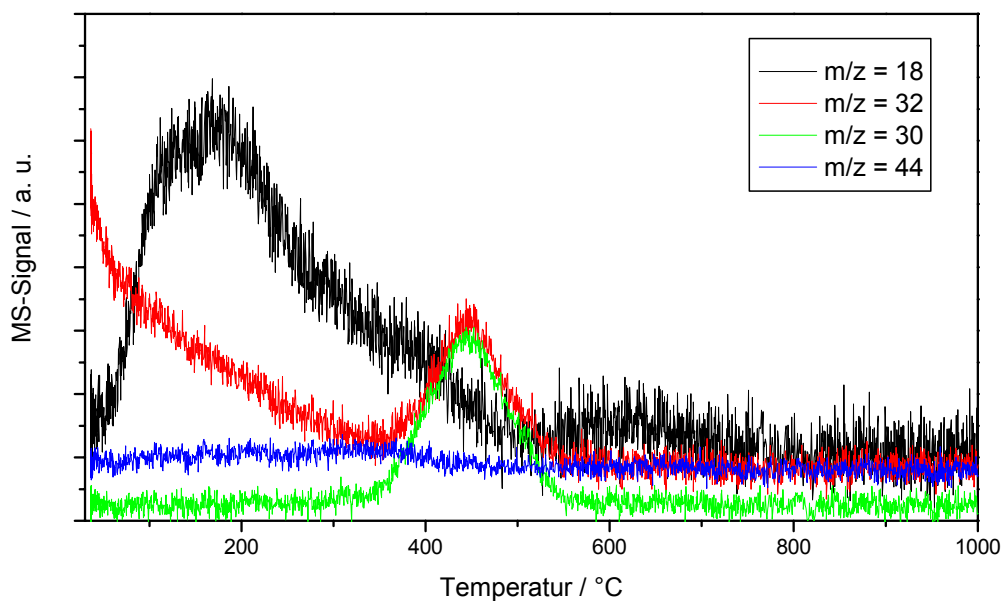


Abb. 19 Massenspektrum der TPD von CeO<sub>2</sub> unter Inertgas,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Das zugehörige Massenspektrum (Abb. 19) zeigt, dass im Temperaturbereich von 50 bis 500 °C die Masse 18 detektiert wird. Die ersten beiden im DTG-Signal zu beobachtenden Prozesse können daher der Freisetzung von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser und der Zersetzung von  $\text{CeO}(\text{OH})_2$  zugeordnet werden [Sel-81]. Bei der im Thermogramm beobachteten Desorption ab 350 °C zeigen sich im MS die Massen 30 und 32. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass die reinen Intensitäten im Massenspektrum noch keine quantitative, sondern lediglich eine qualitative Aussage zulassen. Doch auch ohne das genaue Mengenverhältnis der desorbierten NO- und Sauerstoffmoleküle zu kennen, deutet der gleiche Verlauf der Massen daraufhin, dass  $\text{NO}_2$  entsteht, welches im MS fragmentiert und als NO ( $m/z = 30$ ) und Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) detektiert wird. Aus der Desorption von  $\text{NO}_x$  lässt sich schließen, dass in dem Material Nitrit- oder Nitratspezies aus dem Produktionsprozess vorhanden sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Vorbehandlung des  $\text{CeO}_2$  unerlässlich ist, um das adsorbierte Wasser und die Verunreinigungen zu entfernen. Um zu klären, ob eine Zersetzung der Nitratspezies bei tieferen Temperaturen gelingt, wenn eine andere Gasatmosphäre verwendet wird, wurden TPD in Ar,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  durchgeführt. Ein Vergleich der DTG-Signale (Abb. 20) zeigt, dass durch Sauerstoff und Wasserstoff die Desorptionstemperatur der Wasserspezies gegenüber der Messung unter Inertgas nicht beeinflusst wird. Die Desorption der Nitrite und/oder Nitrate wird durch Sauerstoff geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei Verwendung von Wasserstoff zeigen sich hingegen deutliche Änderungen. Die Zersetzung der  $\text{NO}_x$ -Spezies erfolgt bei gleicher Temperatur, jedoch ist der Prozess schon bei 530 °C abgeschlossen. Zusätzlich zeigt sich eine weitere Reaktion mit einem Maximum im DTG-Signal bei 300 °C. Hierbei handelt es sich um die schon in Gl. 20 beschriebene Reduktion des  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{CeO}_{2-x}$ .

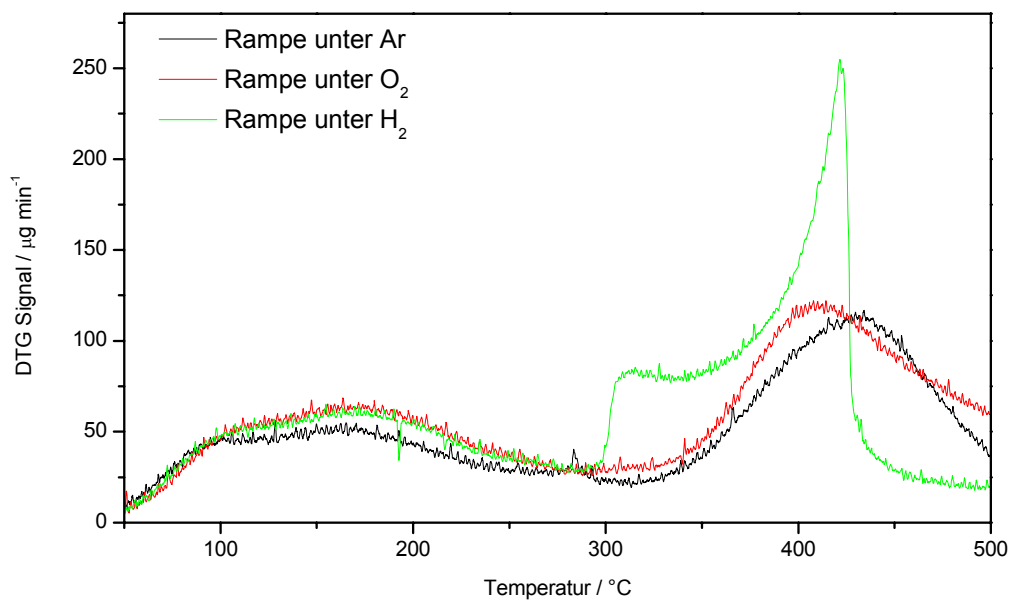


Abb. 20 DTG-Signal der Temperaturrampen unter verschiedenen Gasatmosphären,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ , ( $\varphi(\text{H}_2, \text{O}_2) = 10 \% (\text{L L}^{-1})$  in Ar,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Insgesamt zeigen die Untersuchungen des unkalzinierten Pulvers, dass das Material noch adsorbiertes Wasser und sogar Verunreinigungen von NO<sub>x</sub>-Spezies aus dem Produktionsprozess enthält. Die TPD-Untersuchungen verdeutlichen, dass eine Kalzinierung unter Luftatmosphäre oberhalb 550  $^{\circ}\text{C}$  ausreicht, um das Wasser und die Verunreinigungen zu eliminieren und einen reproduzierbaren Ausgangszustand herzustellen. Eine Kalzinierung unter Inertgas liefert keine anderen Ergebnisse, die Kalzinierung unter reduktiven Bedingungen bewirkt zusätzlich eine Reduktion des CeO<sub>2</sub>. Diese Reduktion des Materials ist unerwünscht, daher wurde für diese Arbeit eine Kalzinierung des CeO<sub>2</sub> bei 600  $^{\circ}\text{C}$  unter Luftatmosphäre durchgeführt. Alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sind mit diesem kalzinierten Pulver erfolgt.



### 3.1.2 Untersuchungen des kalzinierten $\text{CeO}_2$

#### 3.1.2.1 Physikalische Untersuchungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode liefert für das verwendete  $\text{CeO}_2$ -Pulver eine Oberfläche von  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Untersuchung des Pulvers mit TEM liefert folgende Bilder.

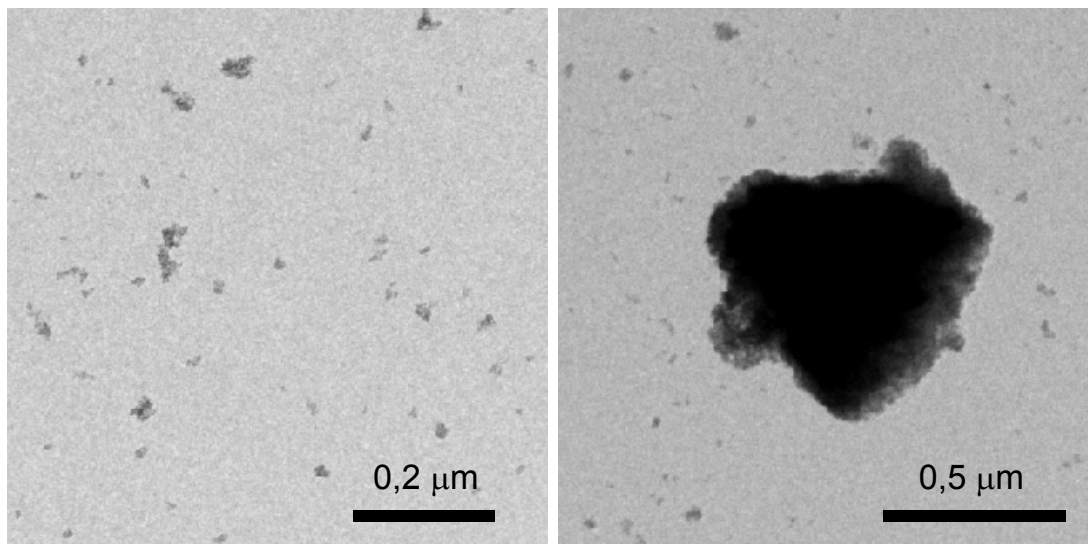


Abb. 21 TEM-Bilder des eingesetzten Ceroxids.

Die linke Aufnahme zeigt, dass  $\text{CeO}_2$  in Form von Partikeln vorliegt, deren Partikelgröße zwischen 3 und 6 nm variiert. Sie bilden teilweise Agglomerate von mehreren Mikrometern Durchmesser, wie die rechte Aufnahme in Abb. 21 verdeutlicht.

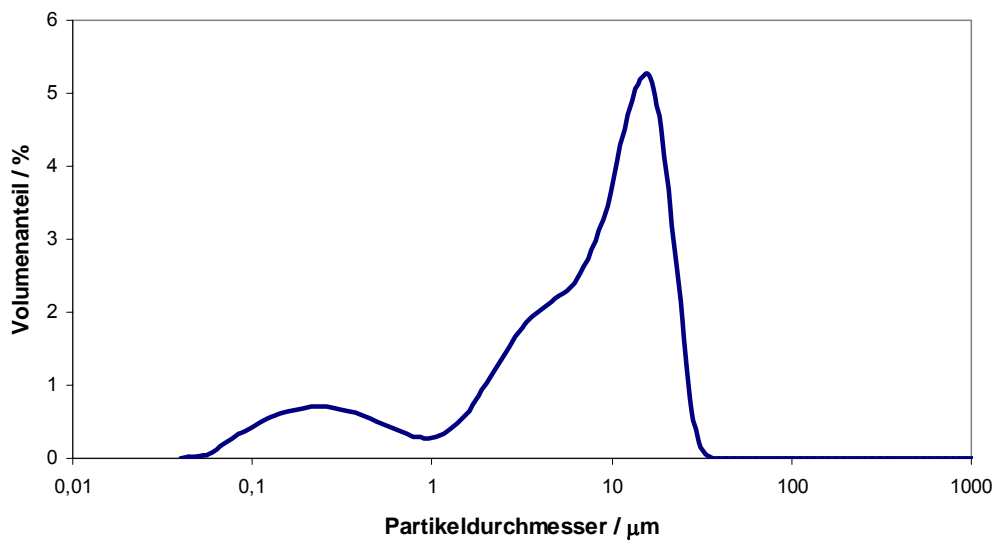


Abb. 22 Korngrößenverteilung des eingesetzten  $\text{CeO}_2$ -Pulvers.

Die Messung der Partikelgrößenverteilung (Partikelgrößenmessgerät LS 230, Beckmann-Coulter) zeigt, dass hauptsächlich Partikel mit einem Durchmesser von ca. 10  $\mu\text{m}$  vorliegen. Dies bestätigt die Aussage aus den TEM-Aufnahmen, dass sich aus den Primärpartikeln größere Agglomerate bilden. Das  $\text{CeO}_2$ -Pulver wurde mit dieser Korngrößenverteilung eingesetzt.

### **3.1.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen**

TPD-Untersuchungen des kalzinierten Pulvers zeigen, dass im Temperaturbereich zwischen 90 und 150  $^{\circ}\text{C}$  eine Massenabnahme infolge von Wasserdesorption stattfindet (Abb. 23).

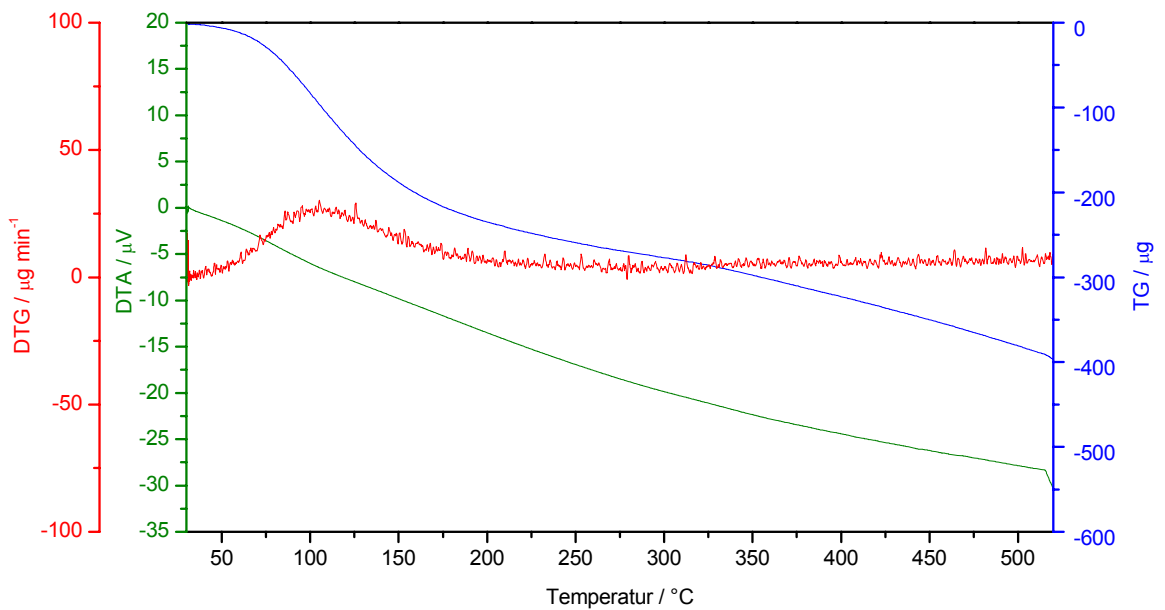


Abb. 23 TPD des kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Pulvers unter Inertgas,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Diese Abbildung verdeutlicht, dass zum Einen durch die Kalzinierung die Verunreinigungen, die zur Desorption im Temperaturbereich über 350  $^{\circ}\text{C}$  geführt haben, nicht mehr vorhanden sind, zum Anderen aber, dass das  $\text{CeO}_2$ -Pulver nach der Kalzinierung während der Lagerung wieder Wasser aufnimmt. Um einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu gewährleisten, ist es daher nötig, das Pulver vor jeder Messung erneut vorzubehandeln. Dass diese Vorbehandlung nicht nur für thermogravimetrische Untersuchungen unerlässlich ist, sondern auch die spektroskopischen Untersuchungen durch die erneute Wasseraufnahme des  $\text{CeO}_2$ -Pulvers beeinträchtigt werden, macht das folgende Kapitel deutlich.

### 3.1.2.3 DRIFTS-Untersuchungen

Dieses Kapitel soll zur Unterstützung der folgenden Kapitel zur NO<sub>x</sub>-Einspeicherung an CeO<sub>2</sub> dienen. Es wurden DRIFT-Spektren unter Inertgas bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um eventuell auftretende Effekte, die sich in den DRIFT-Spektren durch Temperaturerhöhung ergeben, genau zu ermitteln. Dies ist nötig, um diese dann gezielt von Änderungen, die durch Reaktionen mit NO<sub>x</sub> auftreten, unterscheiden zu können.

#### 3.1.2.3.1 Spektren des Cerdioxids bei verschiedenen Temperaturen

Die folgende Abbildung zeigt Cerdioxid-Spektren, die unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Verwendung fand immer dasselbe Pulver, das nacheinander auf die verschiedenen Temperaturen aufgeheizt wurde, wobei mit der Messung bei 50 °C begonnen wurde. Nach der Messung bei 300 °C wurde das Pulver wieder abgekühlt und erneut bei 50 °C vermessen.

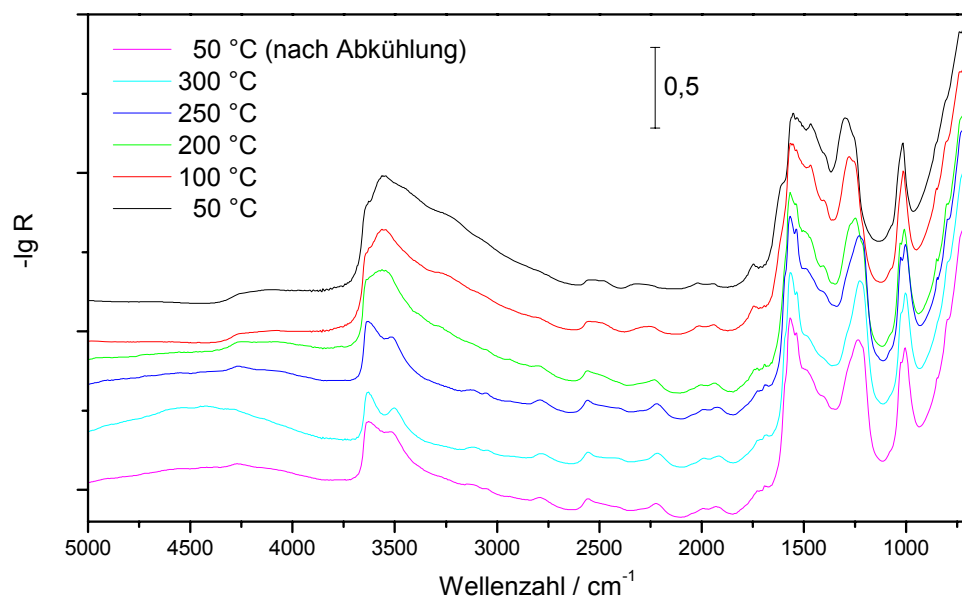


Abb. 24 Vergleich der CeO<sub>2</sub>-Spektren unter N<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die  $\text{CeO}_2$ -Spektren zeigen eine Vielzahl von Absorptionsbanden im Bereich  $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  und im Bereich  $700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus ist eine Abhängigkeit der Spektren von der Temperaturbehandlung sichtbar (Abb. 24). Besonders deutlich wird dies im Wellenzahlbereich zwischen  $2500$  und  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . So erscheint die breite Bande im Bereich von  $3500$  bis  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , die bei  $50^\circ\text{C}$  nur eine Schulter hatte, ab  $250^\circ\text{C}$  als Doppelbande. Die hier beobachteten Banden werden durch die OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppen von oberflächlich adsorbiertem Wasser hervorgerufen [Du-99, Dat-01, Bad-96]. Dass diese Abweichungen in den Spektren durch eine Veränderung des  $\text{CeO}_2$ -Pulvers infolge der Temperaturbehandlung hervorgerufen werden, verdeutlicht die erneute Messung des Spektrums nach der Abkühlung auf  $50^\circ\text{C}$ , die deutliche Unterschiede zum zuerst gemessenen Spektrum ausweist.

Wie schon die thermogravimetrischen Untersuchungen, zeigen auch die DRIFT-Spektren anhand der Veränderung der Oberflächenhydroxylgruppenbanden, dass eine Wasseradsorption während der Lagerung des Pulvers stattgefunden hat. Die Hydroxylbanden nehmen im Laufe der Messungen unter Inertgas, d. h. durch die stufenweise Temperaturerhöhung von  $50$  über  $100$ ,  $200$ ,  $250$  bis  $300^\circ\text{C}$  ab. Auch hier wird die Notwendigkeit deutlich, das Pulver vorzubehandeln, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand für alle Messungen zu gewährleisten.

Zur genaueren Identifizierung der weiteren Banden in den  $\text{CeO}_2$ -Spektren bei den verschiedenen Temperaturen wird nachfolgend der Wellenzahlbereich von  $700$  bis  $2500 \text{ cm}^{-1}$  noch einmal vergrößert dargestellt (Abb. 25).

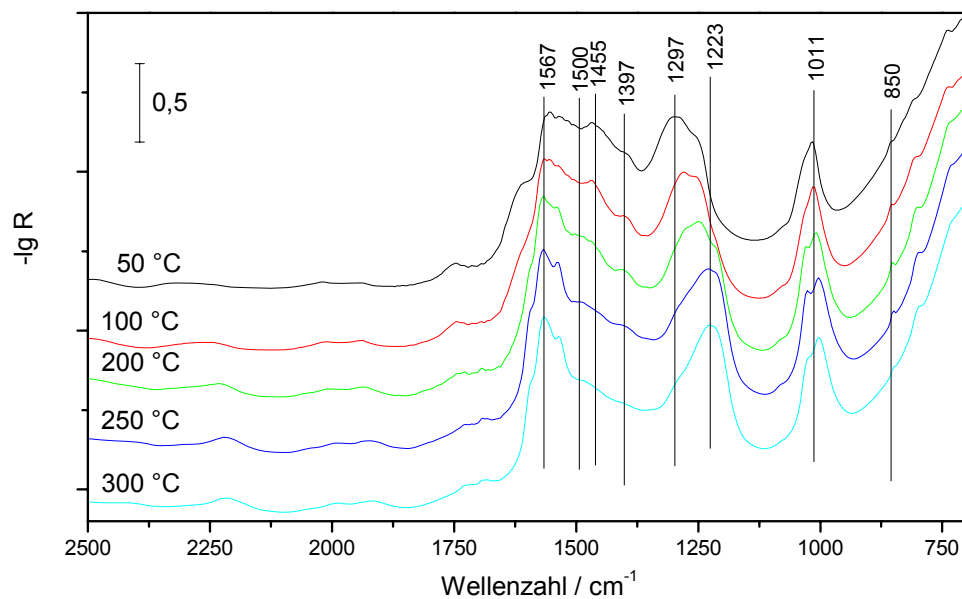


Abb. 25 Vergleich der  $\text{CeO}_2$ -Spektren unter  $\text{N}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

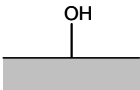
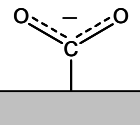
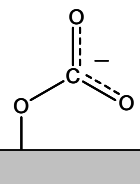
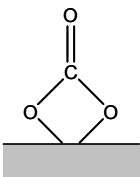
Aus den miteinander überlappenden Signalen zwischen 1297 und 1567  $\text{cm}^{-1}$  gehen bei höheren Temperaturen zwei Banden hervor, die aber eine Anzahl von Schultern (ebenfalls mit steigender Temperatur fallend) aufweisen. Auch das Signal bei 1011  $\text{cm}^{-1}$  spaltet sich ab 150 °C in eine Doppelbande auf. Eine Zuordnung der beobachteten Banden wird im folgenden Kapitel gegeben.

### 3.1.2.3.2 Zuordnung der Absorptionsbanden des $\text{CeO}_2$

Eine genaue Zuordnung der Festkörperadsorptionsbanden des Cerdioxids gestaltet sich aufgrund widersprüchlicher Literaturangaben schwierig. Meist werden die Cerdioxidbanden im Bereich von 800  $\text{cm}^{-1}$  und darunter beschrieben [DeK-71]. Aber Bezug nehmend auf Arbeiten, die sich mit der Adsorption von Sauerstoff an  $\text{CeO}_2$ -haltigen Systemen und deren Reduktion beschäftigen, wurde eine mögliche Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden des  $\text{CeO}_2$  vorgenommen.

Wie schon erwähnt wird die breite Bande mit Schulter, deren Maximum bei  $3543\text{ cm}^{-1}$  ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) liegt und sich mit höheren Temperaturen hin zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt ( $3516\text{ cm}^{-1}$  bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), durch OH-Streckschwingungen von Oberflächenhydroxylgruppen von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser hervorgerufen [Du-99, Dat-01, Bad-96]. Zudem können weitere Banden den Schwingungen adsorbierter Carbonate zugeschrieben werden [Sor-95, Niw-82]. Hierbei kann zwischen anorganischen Carboxylaten ( $1500$  und  $1297\text{ cm}^{-1}$ ), einzähnigen Carbonaten ( $1465$ ,  $1397$ ,  $853\text{ cm}^{-1}$ ) und zweizähnigen Carbonaten ( $1567$ ,  $1223$  und  $1011\text{ cm}^{-1}$ ) unterschieden werden. Nachfolgend werden die Zuordnungen der beobachteten Banden dargestellt.

Tab. 2 Identifizierung der beobachteten IR-Banden im  $\text{CeO}_2$ .

	Spezies	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
	Oberflächenhydroxylgruppen	3543
	Carboxylat	1500 1297
	Einzähniges Carbonat	1455 1397 850
	Chelatisierendes zweizähniges Carbonat	1567 1223 1011

Die DRIFT-Spektren machen deutlich, dass Carbonate auf der Oberfläche des  $\text{CeO}_2$  vorhanden sind. Bozon et al. berichten, dass die Carbonate durch Chemisorption von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  entstehen und im Vakuum bis  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil sind [Boz-94]. Eine Vorbehandlung bei diesen Bedingungen, bei der diese

Carbonate entfernt werden können, führt aber zu einer Reduktion des  $\text{CeO}_2$  und zur Sinterung und damit zu einem dramatischen Verlust der Oberfläche. Da die DRIFT-spektroskopische Untersuchung von Adsorptionsreaktionen an Pulvern mit sehr kleiner Oberfläche aber sehr schwierig ist, wurde auf eine so drastische Vorbehandlung verzichtet und das Pulver mit Carbonatverunreinigungen eingesetzt. Eine mögliche Veränderung dieser Carbonatbanden durch die  $\text{NO}_x$ -Adsorption, z. B. durch Verdrängung der Carbonate durch Nitrate muss aber bei der Interpretation der DRIFT-Spektren in den nachfolgenden Kapiteln berücksichtigt werden.

In Abb. 26 wird noch einmal die gesamte  $\text{CeO}_2$ -Vorbehandlung dargestellt. Die erste Stufe, d. h. die Untersuchungen des unbehandelten  $\text{CeO}_2$  und die Kalzinierung, wurde in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

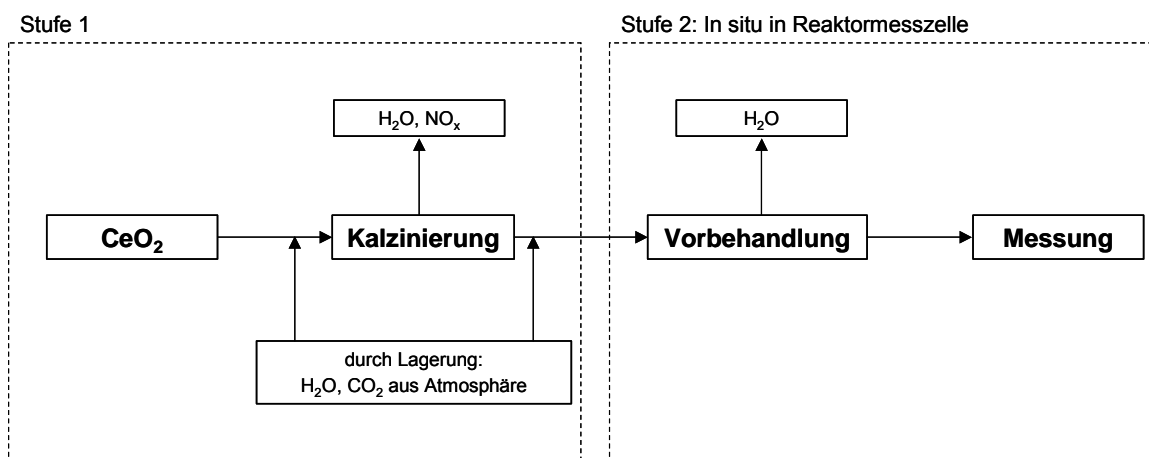


Abb. 26: Schematische Darstellung der verschiedenen Behandlungen des  $\text{CeO}_2$ .

Die in diesem Kapitel beschriebene Charakterisierung des eingesetzten, kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Pulvers, d. h. die Charakterisierung nach Stufe 1, liefert viele Ergebnisse, die in den Untersuchungen zur  $\text{NO}_x$ -Adsorption Berücksichtigung finden müssen und nachfolgend zusammengefasst sind:



- Die BET-Oberfläche des eingesetzten Pulvers ist mit  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ausreichend groß, so dass alle potenziellen Adsorbate detektierbar sind.
- Es liegen Agglomerate der  $\text{CeO}_2$ -Partikel vor.
- Die thermogravimetrischen und spektroskopischen Messungen verdeutlichen, dass während der Lagerung des kalzinierten  $\text{CeO}_2$ -Pulvers eine Adsorption von Wasser durch die Luftfeuchtigkeit stattgefunden hat. Dies macht es nötig, dass das Pulver vor jeder Messung in der jeweiligen Messkammer, also in der DRIFTS-Zelle oder der Thermowaage, eine Vorbehandlung erfährt, wie in Abb. 26 als Stufe 2 bezeichnet. Diese Vorbehandlung besteht in der Regel aus einer Temperaturrampe unter 10 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff in Inertgas mit einer Heizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  bis zu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , einstündigem Halten bei dieser Temperatur und anschließendem Abkühlen unter Inertgas auf die jeweilige Reaktionstemperatur. Diese Vorbehandlung wird bei den nachfolgenden Ergebnisdiskussionen nicht mehr explizit erwähnt, lediglich Abweichungen von diesem Schema werden dokumentiert.
- Durch die Vorbehandlung können die Carbonatverunreinigungen nicht eliminiert werden. Die daher in den DRIFT-Spektren resultierenden Banden müssen bei der Interpretation der  $\text{NO}_x$ -Adsorptionsspektren Berücksichtigung finden.

---

## 3.2 NO-Einspeicherung

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der  $\text{NO}_x$ -Adsorption an  $\text{CeO}_2$ . Um die genauen Einflüsse der einzelnen Komponenten herauszuarbeiten, wird ein Separationsansatz verfolgt, in dessen Rahmen zunächst nur die Adsorption von NO an  $\text{CeO}_2$  untersucht wird. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Adsorptionsexperimente vorgestellt. Bei der nachfolgenden Diskussion wird das Hauptaugenmerk auf die Identifizierung der Adsorbate und die Temperaturabhängigkeit der Adsorption gelegt. Darüber hinaus wird die Kinetik der Entstehung verschiedener Banden explizit diskutiert.

In Kapitel 2.2.5 wurde berichtet, dass für die Weiterentwicklung der  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren vor allem die Verbreiterung des  $\text{NO}_x$ -Speicherfensters sowohl im Tieftemperatur- als auch im Hochtemperaturbereich von enormer Bedeutung ist. Da dem  $\text{CeO}_2$  vor allem eine Tieftemperaturaktivität zugeschrieben wird, wird in den nachfolgenden Untersuchungen zur NO-Adsorption der Temperaturbereich von 50 bis 300 °C abgedeckt.

### 3.2.1 Belegung bei 50 °C

Die Untersuchung der maximalen Speicherfähigkeit des  $\text{CeO}_2$  bei 50 °C mit Hilfe der TG zeigt die sehr langsame Adsorption von NO. Nach 17 h unter 1000 ppm ( $\text{L L}^{-1}$ ) NO in Inertgas tritt eine Sättigung ein, es findet keine weitere Massenzunahme statt. Insgesamt beträgt die relative Massenzunahme 4,2 %.

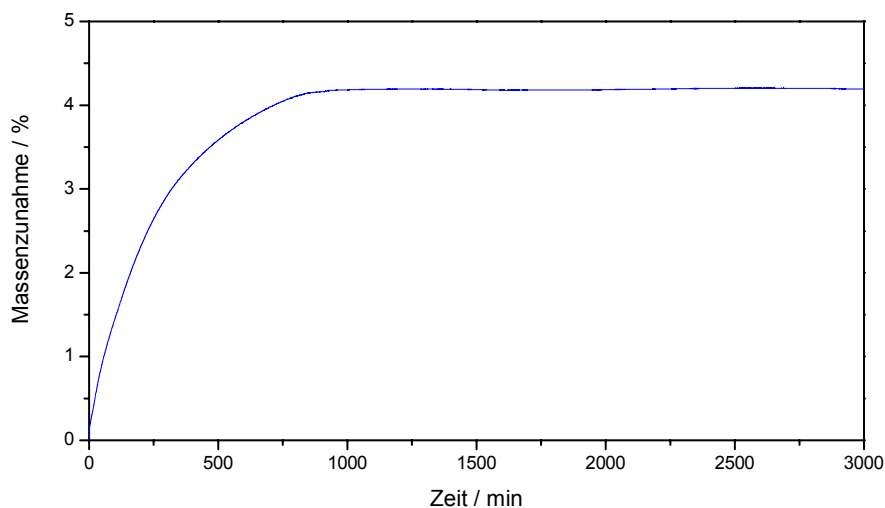


Abb. 27 Massenzunahme infolge der NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  bei 50 °C als Funktion der Zeit ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die Adsorbate sind stabil und desorbieren beim Spülen mit Inertgas nicht, was auf eine Chemisorption schließen lässt. Bei der anschließenden Temperaturrampe zeigt sich, dass die gebildeten Adsorbate bei Temperaturerhöhung desorbieren, wobei mehrere Desorptionsprozesse mit Maxima bei 190, 350 und 430 °C zu beobachten sind (vgl. Abb. 28). Bei der Adsorption von NO auf  $\text{CeO}_2$  müssen sich demnach verschiedene Spezies bilden.

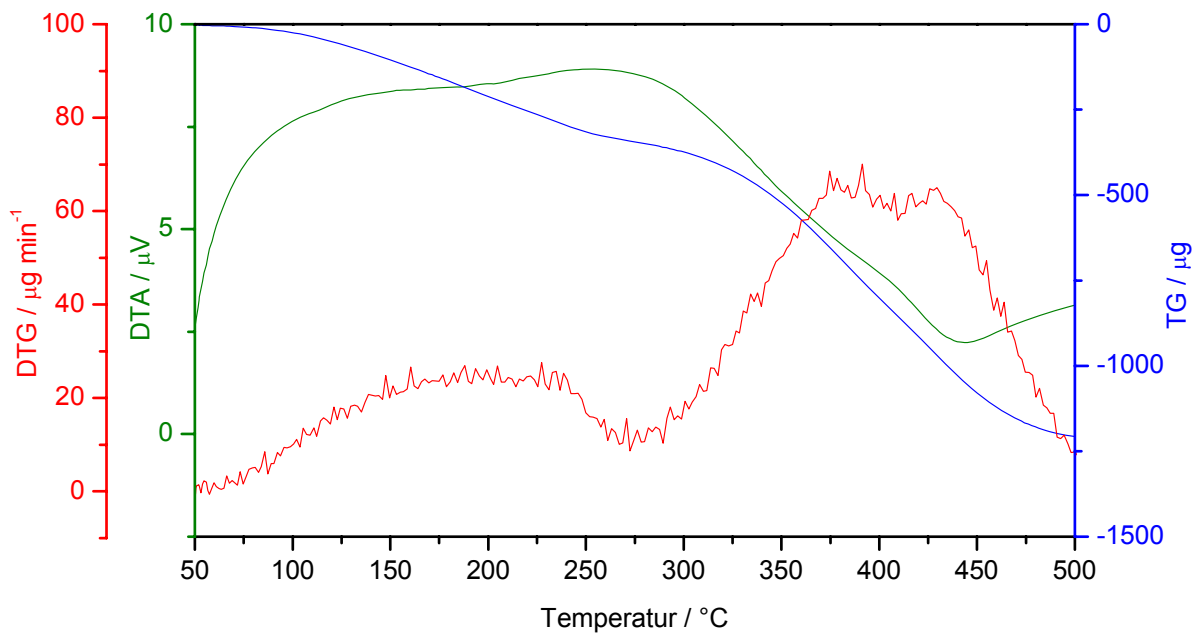
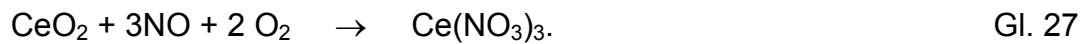
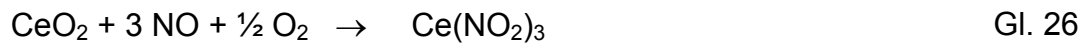


Abb. 28 Thermogramm der TPD nach NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  bei 50 °C ( $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ , Inertgas,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Vor dem Hintergrund, dass NO ohne Zugabe von Sauerstoff an  $\text{CeO}_2$  adsorbiert und Chemisorption vorliegt, sind verschiedene Spezies denkbar, die durch die Adsorption entstehen können (Kap. 3.2.2). Anhaltspunkte, welche Spezies sich gebildet haben könnten, gibt ein Vergleich mit Literaturangaben, welcher zeigt, dass die Zersetzung von Cernitrit ab Temperaturen von 240 °C beginnt, während sich Cernitrat bei 300 °C zersetzt. Diese Angaben können jedoch nicht ohne weiteres zur Identifizierung herangezogen werden, da ein deutlicher Unterschied zwischen der Stabilität von Bulkmaterial und der Stabilität von an Oberflächen adsorbierten Spezies besteht.

Eine Modellrechnung soll zeigen, welche maximal möglichen relativen Massenänderungen (in %) zu erwarten wären, wenn von einer stöchiometrischen Reaktion des reinen  $\text{CeO}_2$  zum Nitrit oder zum Nitrat bei vollständigem Umsatz während der Behandlung mit  $\text{NO}_x$  ausgegangen wird. Hierzu werden aus der Vielzahl der möglichen Reaktionsmechanismen und -produkte exemplarisch die zwei folgenden herausgegriffen:



In Gl. 26 ist die Adsorption eines NO-Moleküls mit Bildung einer Nitritspezies unter Reduktion des Ce(IV) zu Ce(III) dargestellt. In diesem Fall müsste die Massenzunahme, wenn 100% des CeO<sub>2</sub> umgewandelt würden, 61,6 % betragen. In Gl. 27 ist die Bildung einer Nitratspezies dargestellt. Die Bildung dieser Spezies könnte durch Disproportionierung eingeleitet werden (vgl. Gl. 31). Bei vollständigem Umsatz des CeO<sub>2</sub> würde sich eine theoretische Massenzunahme von 89,5 % ergeben. Bei diesen Berechnungen muss weiterhin berücksichtigt werden, dass auch das vorliegende Carbonat als Edukt in Frage kommt. Auch die Umwandlung der Carbonate in Nitrite und Nitrate ist möglich. Die Berechnung dieser Reaktionen ergibt eine theoretische Massenzunahme von 6,9 % bei Bildung des Nitrits und eine Massenzunahme von 25,4 % bei Nitratbildung.

Tab. 3 Berechnung der maximal möglichen relativen Massenänderungen.

Edukt	M <sub>Edukt</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	Produkt	M <sub>Produkt</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\frac{\Delta m}{n_{\text{Edukt}}}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$(\frac{\Delta m}{m_{\text{Edukt}}})_{\text{max.}}$ [%]
CeO <sub>2</sub>	172,09	Ce(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	278,15	106,06	61,6
		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	326,15	154,06	89,5
Ce(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	260,13	Ce(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	278,15	18,02	6,9
		Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	326,15	66,02	25,4

Ein Vergleich dieser theoretisch berechneten Massenzunahmen mit der tatsächlichen Zunahme von lediglich 4,2 % zeigt, dass in jedem Fall nicht das ganze CeO<sub>2</sub> oder Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgewandelt wird, sondern möglicherweise nur eine oberflächige Umwandlung stattfindet. Ursache hierfür sind wahrscheinlich Transporthemmungen, die in den einzelnen Partikeln auftreten.

Wenn angenommen wird, dass tatsächlich nur die Oberfläche am Adsorptionsvorgang teilnimmt, lässt sich der Oberflächenbelegungsgrad bestimmen. Bei einer Massenzunahme von 4,2 % und der BET-Oberfläche des verwendeten  $\text{CeO}_2$ -Pulvers von  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ergibt sich eine theoretische Belegung von  $4,3 \text{ Molekülen nm}^{-2}$ . Dieser Wert liegt in dem Größenbereich der in der Literatur als Platzbedarf eines NO-Moleküls angegeben wird [Li-97].

Die theoretische Berechnung kann nur als weiteres Indiz angesehen werden, dass lediglich die Oberfläche an den Adsorptionsprozessen teilnimmt. Wie viel  $\text{CeO}_2$  umgewandelt wird, kann nicht genau bestimmt werden. Daher, und durch die Tatsache, dass durch die TPD mindestens drei verschiedene Spezies erkannt werden, können aus der ermittelten Massenzunahme keine Rückschlüsse auf die gebildeten Spezies gezogen werden. Um zu identifizieren, welche Spezies sich durch die NO-Adsorption bilden, wird die DRIFT-Spektroskopie herangezogen.

Hierbei werden, wie in Kap. 2.5.2.2.3 beschrieben, Spektren des  $\text{CeO}_2$  unter NO-Atmosphäre aufgenommen. Nachfolgend sind die DRIFT-Spektren von  $\text{CeO}_2$  vor und 30 min nach der Behandlung mit  $1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{) NO}$  in Ar bei  $50^\circ\text{C}$  dargestellt.

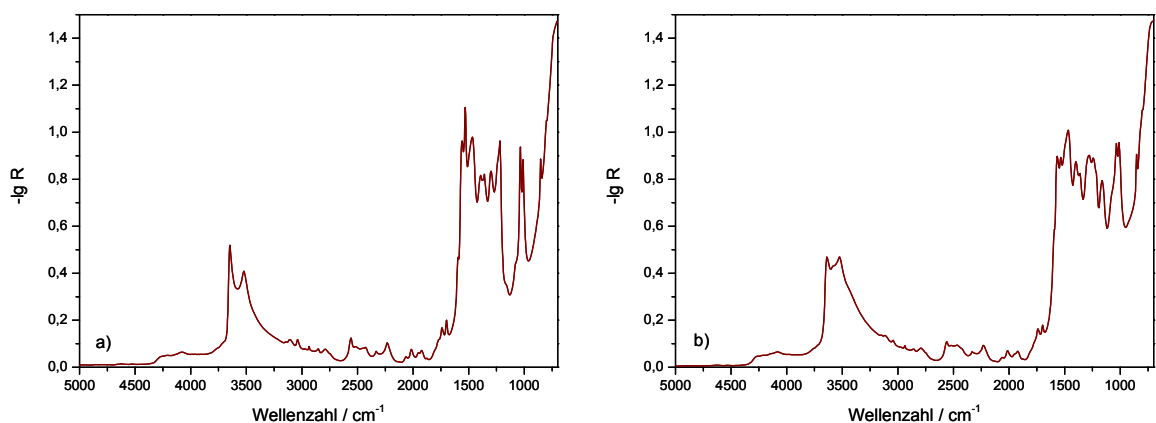


Abb. 29 Vergleich zwischen  $\text{CeO}_2$ -Spektren a) vor und b) nach 30 min NO-Behandlung bei  $50^\circ\text{C}$  ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Da in dieser Darstellung zwar Unterschiede zwischen den Spektren deutlich werden, aber keine eindeutigen Bandenlagen der neu entstandenen Banden ausgemacht werden können, werden Differenzspektren gebildet. Hierzu wird von einem Spektrum unter NO-Atmosphäre das Spektrum des unbehandelten  $\text{CeO}_2$  unter  $\text{N}_2$  subtrahiert. Das daraus resultierende Spektrum (nachfolgend Adsorbat- oder Differenzspektrum genannt) zeigt direkt die durch die NO-Beladung verursachten Veränderungen am  $\text{CeO}_2$ . In Abb. 30 ist die zeitliche Entwicklung der Adsorbatspektren zu sehen. Dabei ist das Entstehen einer Vielzahl verschiedener Banden zu beobachten. Zur genaueren Identifizierung der Bandenlagen ist der Wellenzahlbereich von 700 bis  $2500\text{ cm}^{-1}$  nachfolgend vergrößert dargestellt.

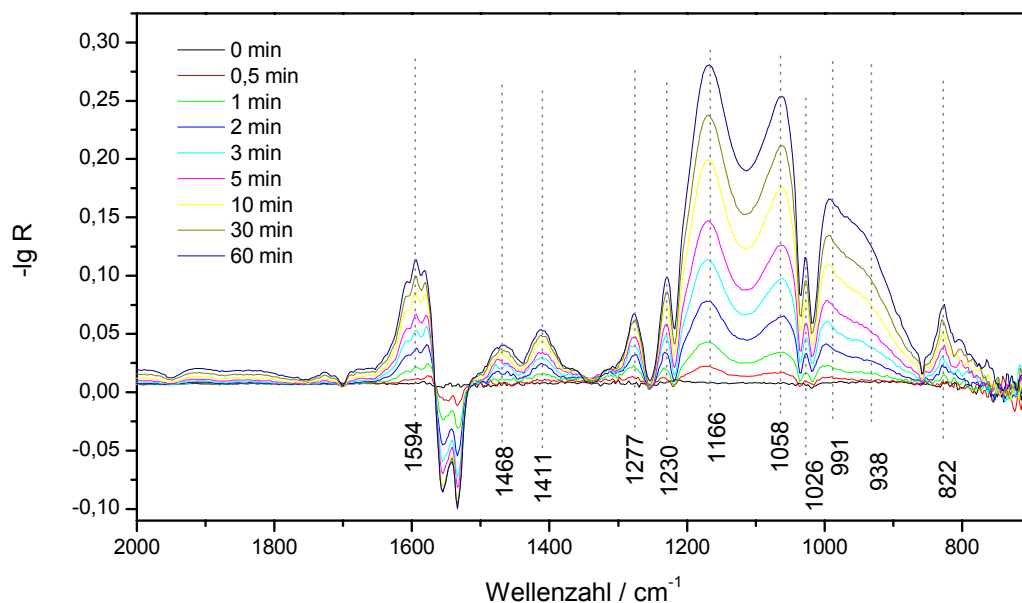


Abb. 30 Zeitliche Abhängigkeit der Adsorbatspektren an  $\text{CeO}_2$  während der Behandlung mit NO ( $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varphi(\text{NO}) = 1000\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160\text{ mL min}^{-1}$ ).

Durch die Überlagerung einzelner Banden ist es schwierig, die genaue Lage der Adsorbatbanden zu bestimmen, daher wird eine „Entfaltung“ des Gesamtspektrums vorgenommen, wie in Abb. 31 dargestellt. Das Gesamtspektrum wird hierbei als Linearkombination von Gaußfunktionen dargestellt.



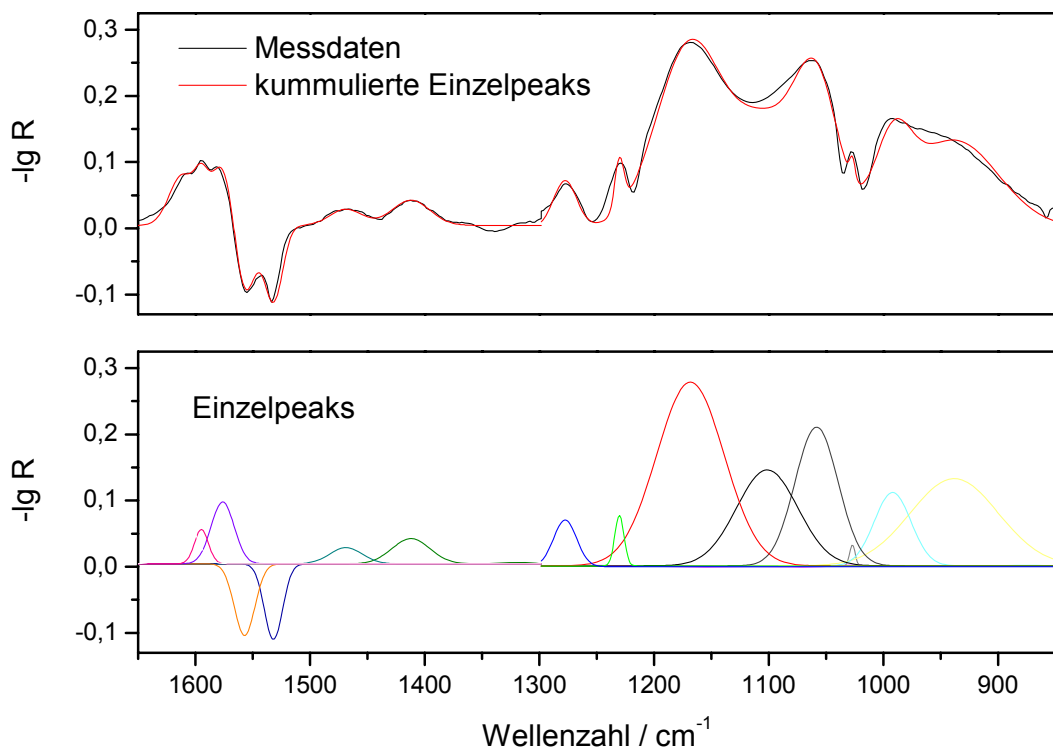


Abb. 31 Messspektrum nach 1 h unter NO ( $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi(\text{NO}) = 1000\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160\text{ mL min}^{-1}$ ) und Zerlegung dieses Spektrums in Einzelbanden.

Durch die Zerlegung in die einzelnen Banden zeigt sich eine weitere Bande bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$ , die im gemessenen Spektrum ansonsten verdeckt ist. Zusammenfassend zeigt die Belegung des  $\text{CeO}_2$  bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit NO intensive Banden bei 1166, 1100 und  $1058\text{ cm}^{-1}$ . Mittelstarke Banden können bei 1609, 1594, 1576, 1277, 1230 sowie bei 991, 938 und  $822\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Weitere Banden mit sehr schwacher Intensität zeigen sich bei 1468, 1411 und  $1026\text{ cm}^{-1}$ . Des weiteren werden im Differenzspektrum Banden bei 1553 und  $1533\text{ cm}^{-1}$  mit negativer Intensität registriert.

Durch den verwendeten Messaufbau der DRIFTS-Zelle und die damit mögliche Messung der Referenz unter dem Reaktionsgas wird weitestgehend ausgeschlossen, dass Gasphasenbanden in den Adsorbatspektren detektiert werden. Durch Schwankungen der Gasphasenzusammensetzung zwischen der Messung der Referenz und des  $\text{CeO}_2$  könnten allerdings auch Gasphasenbanden

erfasst werden. Dass es sich bei den oben beschriebenen Banden nicht um Banden handelt, die durch Gasphasenabsorptionen hervorgerufen werden, zeigt ein Vergleich mit dem DRIFT-Spektrum der Gasphase über der inerten Referenz in Abb. 32.

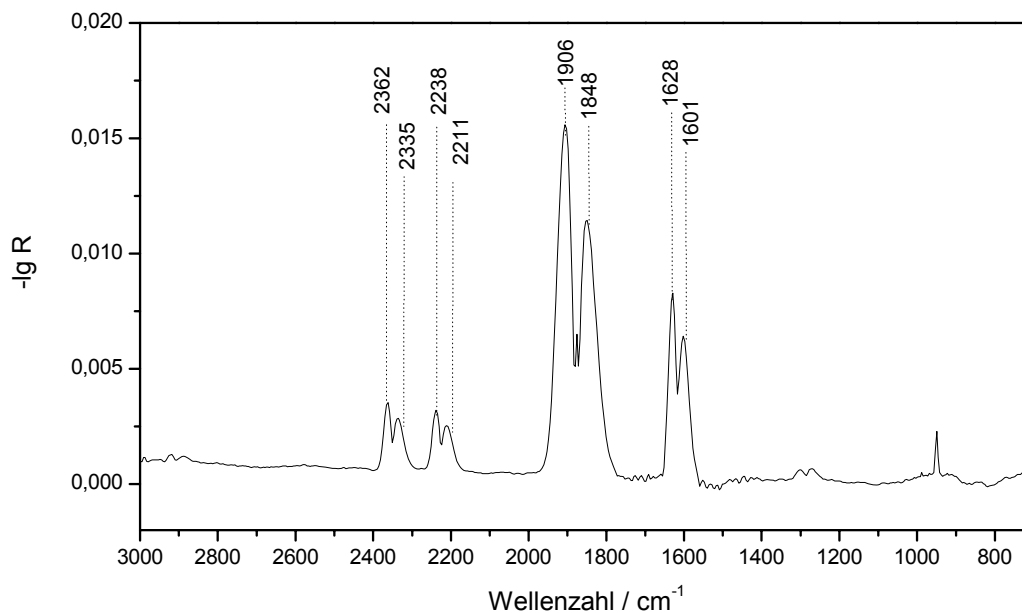


Abb. 32 Gasphasenspektrum von NO über inerte Referenz bei 50 °C ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm}$  ( $\text{L L}^{-1}$ ) in Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

NO tritt mit den charakteristischen Banden bei 1906 und 1848  $\text{cm}^{-1}$  auf. Darüber hinaus zeigen sich Banden bei 1628 und 1601  $\text{cm}^{-1}$ , die von Spuren von  $\text{NO}_2$  herrühren [Cor-99]. Die Banden bei 1272 und 1302 und bei 2211 und 2238  $\text{cm}^{-1}$  stammen von gasförmigem  $\text{N}_2\text{O}$  [Had-00a]. Dass es sich bei dem beobachteten  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  nur um Spuren handelt und die Banden nur durch die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit NO so stark ausgeprägt scheinen, verdeutlicht die CLD-Messung. Hier können bei der Dosierung von 1000 ppm NO nur etwa 20 ppm  $\text{NO}_2$  detektiert werden.

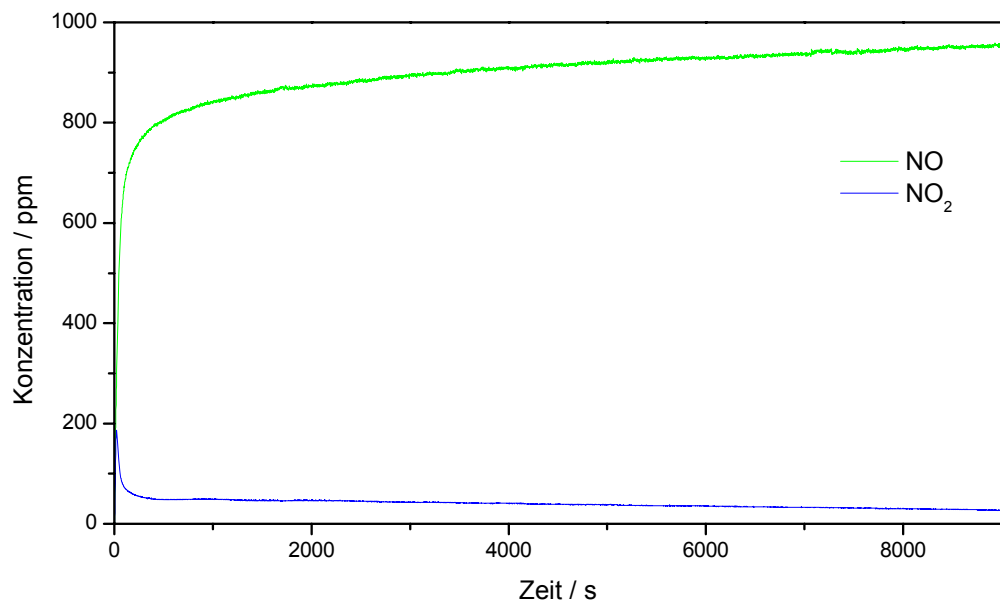


Abb. 33 CLD-Signale für NO und NO<sub>2</sub> während der Adsorptionsphase bei 50 °C ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Eine wichtige Erkenntnis ist aber, dass die Bandenlagen der Gasphasenspezies nicht mit den gefundenen Adsorbatbanden übereinstimmen. Außerdem ist die Intensität der Gasphasenbanden unter den gewählten Bedingungen um den Faktor 30 geringer als die der Adsorbatbanden, so dass die Gasphasenabsorptionen eine untergeordnete Rolle spielen und bei der Interpretation der Adsorbatspektren vernachlässigt werden können.

Einen weiteren Hinweis darauf, dass die bei CeO<sub>2</sub> detektierten Banden nicht durch Gasphasenabsorptionen hervorgerufen werden, liefert die Tatsache, dass alle Banden durch Spülen mit Inertgas bei 50 °C nicht verschwinden und nur in den ersten 15 min geringfügig an Intensität verlieren und dann konstant bleiben (vgl. Abb. 34). Während dieser Spülphase ist im nachgeschalteten CLD keine nennenswerte NO- oder NO<sub>2</sub>-Konzentration messbar. Die Desorption spielt somit eine sehr untergeordnete Rolle. Wie schon anhand der gravimetrischen Messungen diskutiert, kann hieraus geschlossen werden, dass das NO am CeO<sub>2</sub> chemisorbiert, da im Falle einer reinen Physisorption die Desorption eine im Vergleich zur Adsorption gleichstarke Rolle spielen müsste.

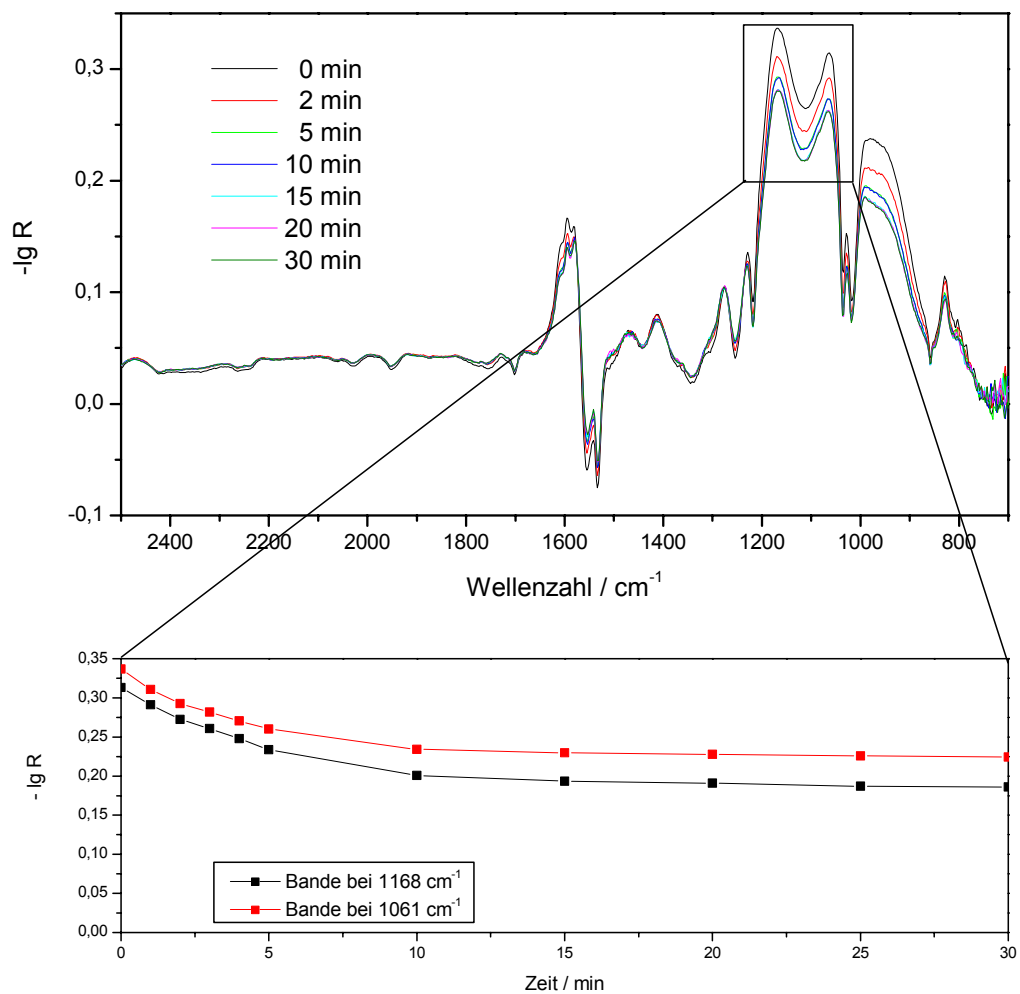


Abb. 34 Veränderung der Adsorbatbanden während der Spülphase unter Inertgas bei 50 °C, hervorgehoben: Intensitätsänderungen der Banden bei 1168 und 1061  $\text{cm}^{-1}$  mit der Zeit (Inertgas,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Alle in Abb. 30 bezeichneten Banden sind somit auf Veränderungen infolge von NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  zurückzuführen. Nachfolgend wird auf die genaue Struktur der sich bildenden Adsorbate eingegangen.

### 3.2.2 Identifizierung der Adsorbate

In der Literatur sind viele IR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{NO}_x$  an unterschiedlichen Trägersystemen bekannt. Dabei fällt auf, dass oftmals sehr ungenaue Angaben zu den Strukturen der sich bildenden Adsorbate gemacht werden oder sich in den Veröffentlichungen widersprüchliche Angaben finden. Ein Grund dafür ist die Vielfalt der Oberflächenspezies, die sich bilden können. Dies resultiert daher, dass das Stickstoffatom in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann. Hinzu kommt, dass Stickstoff-Sauerstoffverbindungen als typische ambidente Liganden an Oberflächen über das Stickstoff- oder das Sauerstoffatom gebunden werden können. Sehr komplex wird die Thematik durch die Möglichkeiten einzähnige, zweizähnige oder chelatisierende Nitrite oder Nitrate sowie cis- und trans-Isomere und Dimere zu bilden. Nachfolgend sind die möglichen Adsorbatstrukturen schematisch dargestellt (zusammengestellt aus [Had-00b, Too-05, Sed-03]).

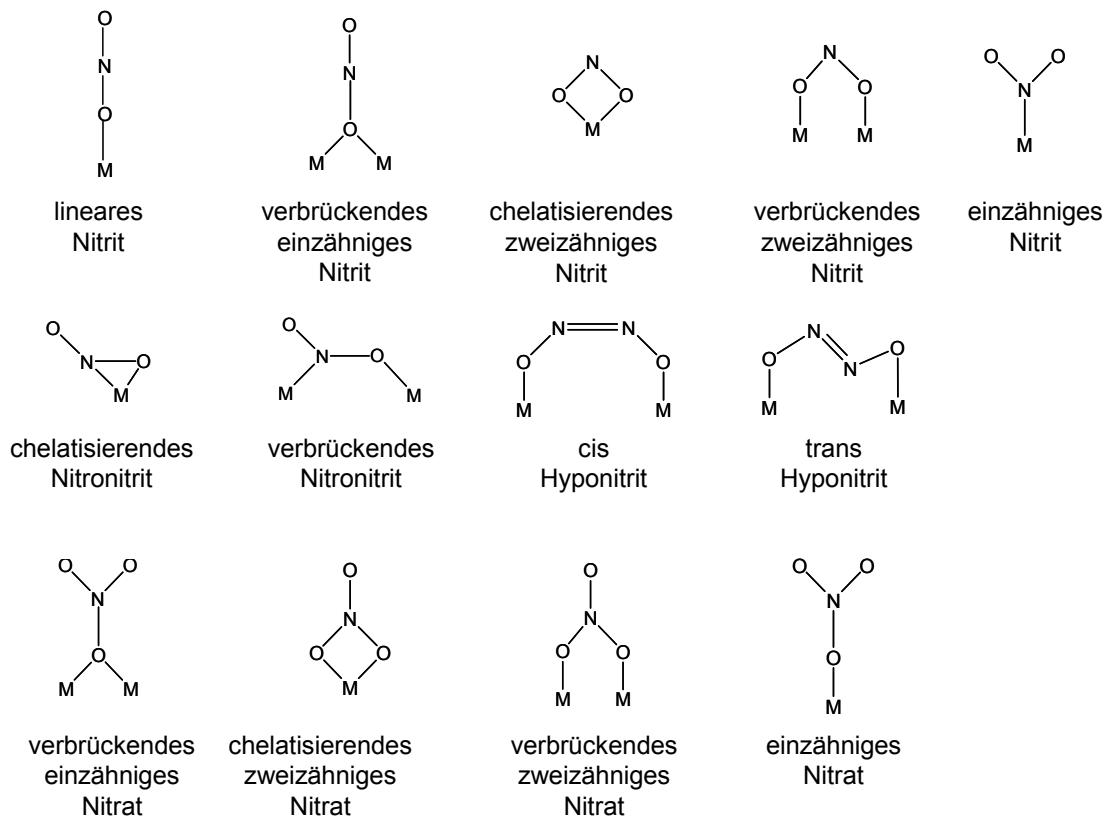


Abb. 35 Mögliche Strukturen der gebildeten Oberflächen- $\text{NO}_x$ -Spezies (vgl. Abb. 79).

Eine genaue Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren von Cernitrat und Cernitrit erweist sich daher auch nicht als zielführend [Vra-59]. Hier wird deutlich, dass zwischen Oberflächenspezies und Bulkmaterial unterschieden werden muss.

Die Identifizierung der möglichen Adsorbate gestaltet sich zudem sehr schwierig, da die zugehörigen IR-aktiven Absorptionsbanden, abhängig von den verwendeten Trägern, in weiten, sich überlappenden Bereichen auftreten. Gerade für Nitrate ist dies sehr schwierig [Had-00b]. Eine allgemeine Einordnung ist nachfolgend gegeben [Poz-73]:

Verbrückende Nitrate:	1650-1600 und 1225-1170 $\text{cm}^{-1}$
Zweizähnige Nitrate:	1585-1500 und 1300-1260 $\text{cm}^{-1}$
Einzähnige Nitrate:	1530-1480 und 1290-1250 $\text{cm}^{-1}$ .

Bisher sind vor allem Katalysatoren mit dem Trägermaterial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Adsorptionsuntersuchungen von  $\text{NO}_x$  an  $\text{CeO}_2$  sind dagegen seltener, dennoch gibt es auch hier Beiträge, die eine genaue Zuordnung einiger gefundener Adsorbatbanden zulassen. Nachfolgend sind in Tab. 4 vor dem Hintergrund der oben genannten Schwierigkeiten diese möglichen Zuordnungen aufgelistet.

Tab. 4      Bandenlagen und Zuordnungen der auf  $\text{CeO}_2$  nach NO-Adsorption bei 50 °C detektierten Oberflächenspezies.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Schwingungen und mögliche Zuordnungen	Weitere Banden bei / $\text{cm}^{-1}$	Literatur
1609, 1594, 1576	Nitrate	1225-1170 1300-1260	[Had-00a, Ven-02, Meu-00, Mac-01]
1468	Lineares Nitrit	1058	[Meu-00, Kij-97, Wes-01, Hua-00, Poz-73]
1411	Einzähniges Nitrit	1322	[Kij-97, Sed-03, Wes-01]
1322	Einzähniges Nitrit	1411	[Meu-00, Kij-97, Sed-03, Wes-01]

1277	chelatisierendes Nitrit	1166, 822	[Cat-95, Had-00b, Niw-82, Li-97]
1230	Verbrückendes zweizähniges Nitrit		[Meu-00, Kij-97, Und-99, Wes-01, Sed-03, Poz-73]
1166	chelatisierendes Nitrit	1275, 822	[Cat-95, For-01, Had-00b, Niw-82]
1100	trans Hyponitrit		[Had-00b, Niw-82, Cat-95]
1058	Lineares Nitrit	1468	[Meu-00, Kij-97, Wes-01, Poz-73]
1026	cis Hyponitrit	931	[Cat-95, For-01]
991	Unbekannt		
938	cis Hyponitrit	1027	[Cat-95]
822	chelatisierendes Nitrit	1166, 1275	[Cat-95, Had-00b]

Die Identifizierung der Adsorbate mit der stärksten Intensität macht deutlich, dass infolge der NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  vor allem Nitritspezies zu beobachten sind. Neben den ein- und zweizähnigen Nitriten kann auch die Bildung von Nitraten und Hyponitritspezies beobachtet werden.

Die Bildung der negativen Banden bei  $1553$  und  $1533\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Darstellung der Differenzspektren. Durch die Subtraktion der Spektren entsteht eine negative Bande, wenn eine Bande, die in dem Ursprungsspektrum vorhanden ist, an Intensität verliert. In Kap 3.1.2.3.2 wurden die Banden bei  $1553$  und  $1533\text{ cm}^{-1}$  einem chelatisierenden zweizähnigen Carbonat zugeordnet. Dass diese Bandenintensitäten nun infolge der NO-Adsorption abnehmen, zeigt, dass  $\text{CO}_2$  durch NO verdrängt wird. Hierdurch wird auch deutlich, dass die gebildeten Spezies und die Carbonate mitunter dieselben Adsorptionsplätze besetzen.

Wie schon erwähnt, desorbieren die NO-Adsorbate beim Spülen mit Inertgas bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  nicht, aber aus den TG-Untersuchungen (vgl. Abb. 28) wird deutlich, dass bei höheren Temperaturen die unterschiedlichen Spezies bei unterschiedlichen Temperaturen desorbieren. D. h. auch auf die Adsorption und auf die sich bildenden Adsorbate sollte die Temperatur einen großen Einfluss haben. Dies wird im nächsten Kapitel beleuchtet.

### 3.2.3 Einfluss der Temperatur

In Kap. 8.1 wurde die NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  bei 50 °C beschrieben. An dieser Stelle wird auf den Einfluss der Temperatur auf die Adsorption eingegangen (Abb. 36).

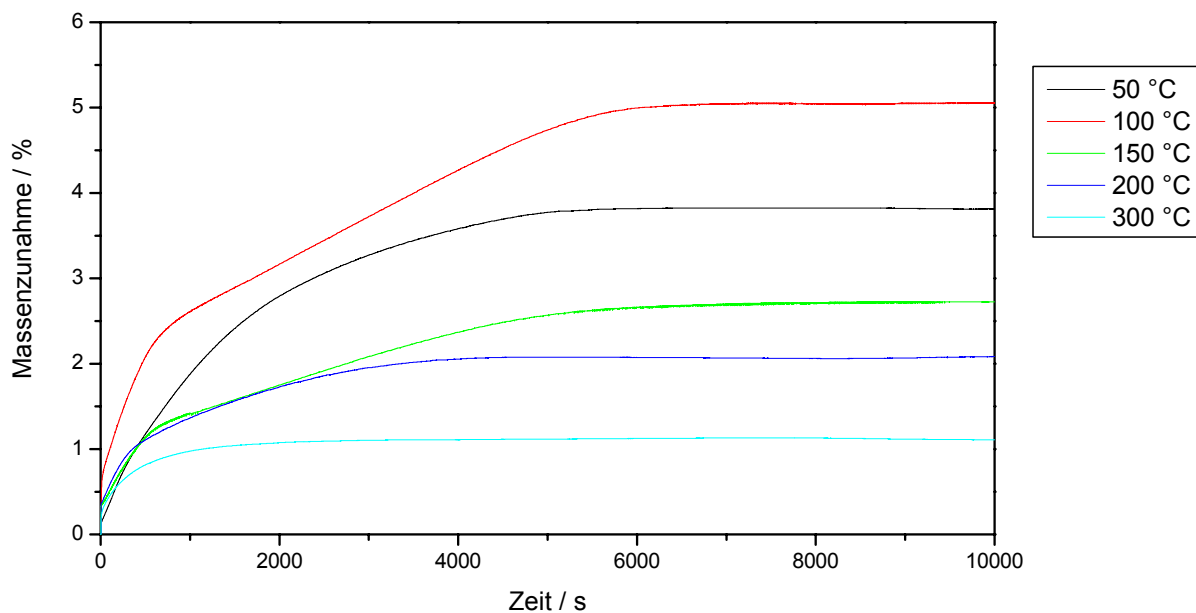


Abb. 36 Massenzunahme infolge der NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die maximal aufgenommene NO-Menge nimmt dabei zwischen 50 und 100 °C zu und bei Temperaturen oberhalb von 100 °C wieder ab, wie in Abb. 37 deutlich wird.



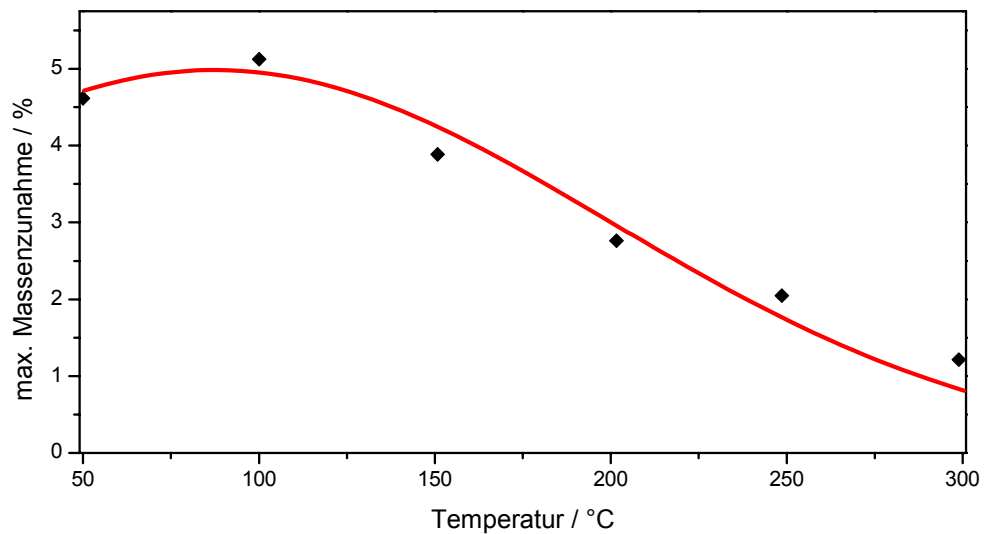


Abb. 37 Maximale Massenzunahme infolge der NO-Adsorption an  $\text{CeO}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Dies lässt den Schluss zu, dass bei Temperaturen unterhalb  $100^\circ\text{C}$  die Temperatur nicht ausreicht, um die Aktivierungsenergie zur Bildung einiger Adsorbatspezies aufzubringen. Bei höheren Temperaturen hingegen spielt die Zersetzung der gebildeten Adsorbate eine immer stärker werdende Rolle, so dass die eingespeicherte NO-Masse relativ betrachtet abnimmt.

In diesem Zusammenhang ist es denkbar, dass sich bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Spezies bilden, was über die Massenzunahme alleine nicht zu ermitteln ist. Zur Überprüfung wird die DRIFT-Spektroskopie herangezogen. Nachfolgend ist die Entwicklung der Adsorbatspektren von  $\text{CeO}_2$  während der Behandlung mit  $1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  NO in Ar bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

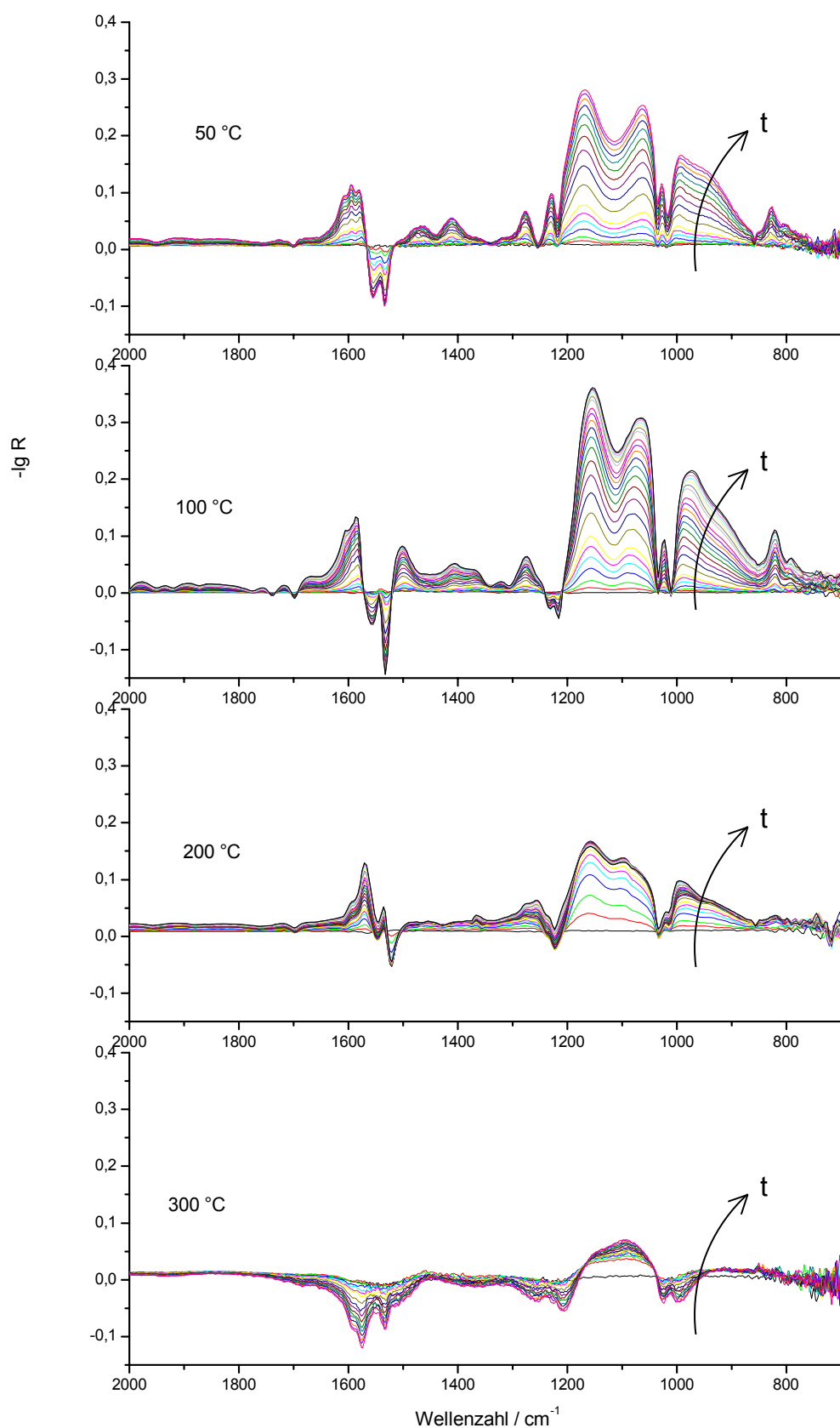


Abb. 38 Entwicklung der Adsorbatspektren durch NO-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen mit der Zeit ( $\varphi(NO) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Auch anhand der DRIFT-Spektren lässt sich bestätigen, dass bei 100 °C mehr NO adsorbiert wird als bei 50 °C und dass mit weiter steigender Temperatur die Adsorbatintensitäten wieder abnehmen. Die Messungen bei 50, 100 und 200 °C zeigen insgesamt viele Übereinstimmungen, so sind z. B. die Banden mit der stärksten Intensität bei allen Temperaturen die Nitritbanden im Bereich 1160 und 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Dennoch können auch Unterschiede detektiert werden. Auffällig ist, dass die Bande bei 1230  $\text{cm}^{-1}$  nur bei 50 °C zu beobachten ist. Dies zeigt, dass die Stabilität dieser verbrückten, zweizähnigen Nitritspezies nicht sehr hoch ist und sie sich als erste Adsorbatspezies bei einer Temperaturerhöhung wieder zersetzt.

Bei der Belegung bei 100 °C entstehen auch neue Banden bei 1495 und 1366  $\text{cm}^{-1}$ , die bei 50 °C nicht zu beobachten sind.

Bei 200 °C zeigt sich eine zusätzliche intensive Bande bei 1569  $\text{cm}^{-1}$ , die bei den niedrigeren Temperaturen nicht beobachtet werden kann. Zusammen mit der ebenfalls nur bei 200 °C zu beobachtenden Bande bei 1256  $\text{cm}^{-1}$  stammt diese Bande von einem chelatisierenden zweizähnigen Nitrat [Sed-03, Wes-01, Hua-00]. Diese Nitratform wird also erst bei höheren Temperaturen gebildet, wenn die Aktivierungsenergie für die Bildungsreaktion aufgebracht werden kann.

Wird die Belegung mit NO bei 300 °C durchgeführt, so zeigt sich eine relativ geringe Adsorbatbelegung. Nur die Nitritbanden im Bereich 1160 und 1090  $\text{cm}^{-1}$  können noch ausgemacht werden. Darüber hinaus werden in den Differenzspektren im Wellenzahlbereich von 1460 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  eine Reihe von negativen Banden deutlich. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei dieser Temperatur eine Reaktion des NO zu Nitriten und Nitraten unter Verdrängung der Carbonate stattfindet. Die  $\text{NO}_x$ -Adsorbate desorbieren wieder aufgrund der schon angesprochenen Zersetzung von Cernitraten und -nitriten ab Temperaturen von 300 °C, ohne dass es zu einer erneuten Bildung der Carbonate kommt, da kein  $\text{CO}_2$  in der Gasphase vorhanden ist.

Ob es bei den tieferen Temperaturen auch zu einer Carbonatverdrängungsreaktion kommt, kann nicht ermittelt werden, da die gebildeten Adsorbate bei diesen Temperaturen nicht wieder desorbieren und es daher zu Überlagerungen in den Spektren kommt.

Zusammenfassend zeigen die vorgestellten Ergebnisse, dass die Temperatur, bei der die Adsorption durchgeführt wird, einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung bestimmter Adsorbatspezies hat.

### 3.2.4 Stabilität der Adsorbate

Um die thermische Stabilität der absorbierten  $\text{NO}_x$ -Spezies zu bestimmen, wurden Untersuchungen zum Desorptionsverhalten gemacht. Hierzu wurde NO bei 50 °C in der DRIFTS-Zelle adsorbiert, daran anschließend wurde die Probe unter Inertgas mit einer konstanten Heizrate von  $\beta = 3 \text{ °C min}^{-1}$  bis auf 350 °C aufgeheizt. Während des Aufheizvorganges wurde mittels des CLD die NO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Abgas analysiert.

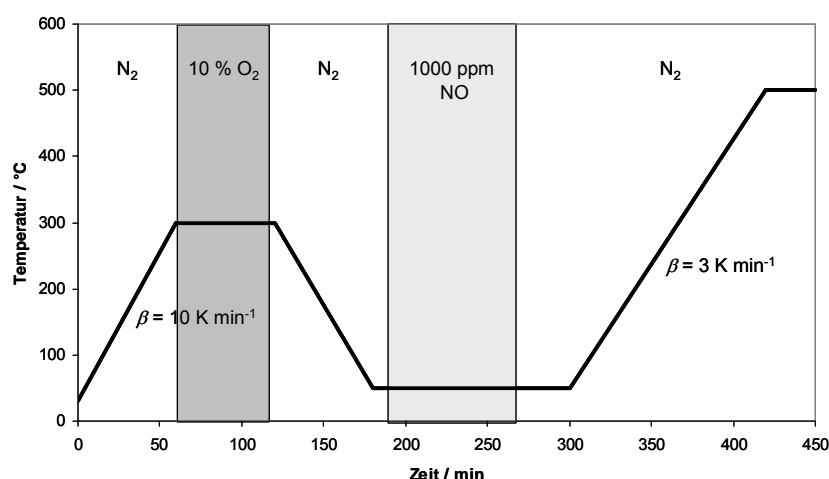


Abb. 39 Schematischer Messablauf der Adsorption mit nachfolgender Temperaturrampe unter Inertgas.

Anhand der CLD-Signale (Abb. 40) lassen sich mehrere Desorptionsprozesse unterscheiden. Die erste Desorption von NO erfolgt ab einer Temperatur von 120 °C mit einem Maximum bei 150 °C, wobei die Form des Signals darauf schließen lässt, dass es sich um zwei sich überlagernde Desorptionsprozesse handelt. Die Beobachtung, dass sich mindestens zwei Spezies unter Desorption von NO bis 200 °C zersetzen, steht im Einklang mit den spektroskopischen Untersuchungen, in denen verbrückende zweizählige Nitrite und einzählige Nitrite nur bei 50 und 100 °C zu beobachten sind.

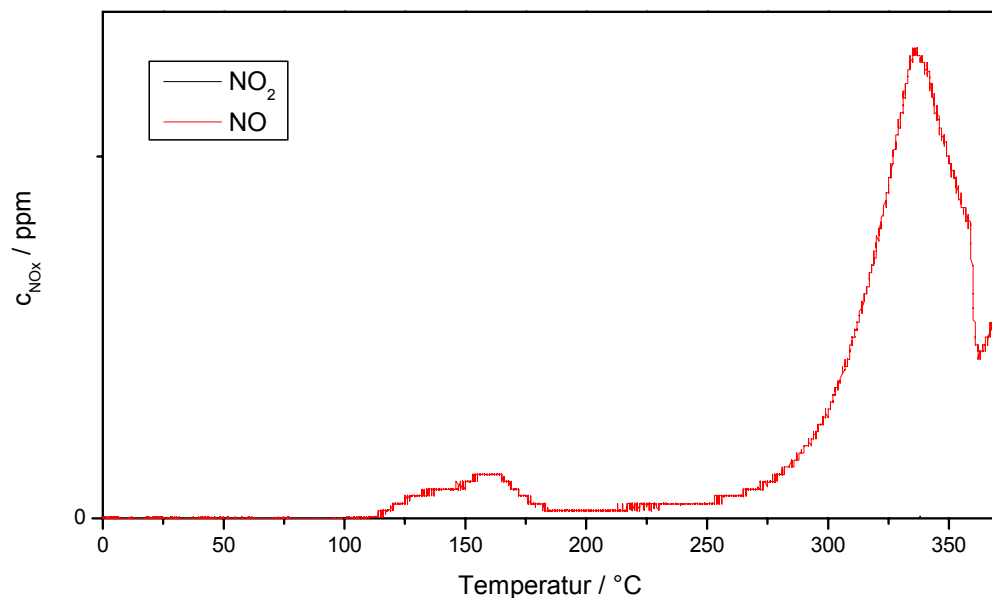


Abb. 40 CLD-Signale von NO und NO<sub>2</sub> während der Temperaturrampe unter N<sub>2</sub> (Inertgas,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Ab einer Temperatur von 250 °C zeigt sich im CLD-Signal ein weiterer Desorptionsprozess mit einem Maximum bei 330 °C, bei dem erneut lediglich NO detektiert wird. Auch die Form dieses Signals deutet auf die Überlagerung mehrerer Prozesse hin. Da die spektroskopischen Untersuchungen neben der Bildung von Nitriten auch eindeutig die Bildung von Nitraten gezeigt haben, ist es erstaunlich, dass kein NO<sub>2</sub> detektiert wird. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Nitrate, die ja stabiler sind als die Nitrite bis 370 °C noch nicht desorbieren. Dieser Annahme widersprechen jedoch die spektroskopischen

Untersuchungen, die bei den Messungen bei 300°C keine Nitrate mehr zeigen. Wahrscheinlicher ist, dass sich die Nitrate unter NO<sub>2</sub>-Bildung zersetzen. Da die Messungen jedoch ohne Sauerstoff durchgeführt wurden, erfolgt, eventuell durch Wandkatalyse an Teilen der Apparatur (z. B. Rohrleitungen, Reaktormesszelle), eine NO<sub>2</sub>-Zersetzung zu NO und Sauerstoff, da keine Stabilisierung des Gleichgewichts durch Sauerstoff vorhanden ist.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Identifizierung, die Temperaturabhängigkeit der sich bildenden Adsorbate und die Stabilität der gebildeten Spezies behandelt wurden, steht im folgenden Kapitel die Untersuchung der Kinetik der Adsorption im Vordergrund.

### **3.2.5 Kinetik der Adsorbatbildung**

In Kap. 2.5.2.2.3 ist beschrieben, wie während der Adsorptionsphase von NO Kinetikspektren aufgenommen werden. Die Aufnahme dieser Spektren ermöglicht die Verfolgung der Kinetik mit der sich einzelne Adsorbatbanden bilden. Einige der mutmaßlichen Spezies weisen vermutlich mehrere IR-aktive Schwingungen auf. Daher wird versucht aus der Kinetik, mit der sich die einzelnen Banden bilden, die herauszuarbeiten, die die gleiche Bildungsgeschwindigkeit zeigen, um damit auch die Identifizierung aus Kapitel 3.2.2 zu verifizieren.

#### **3.2.5.1 Kinetik der NO-Belegung bei 50 °C**

Das Kinetikspektrum während der NO-Adsorption bei 50 °C macht zum Einen deutlich, dass die Adsorbatbildung auch nach 2 h noch nicht abgeschlossen ist. Zum Anderen zeigen die Banden unterschiedliches Verhalten. Einige Banden steigen an und gehen dann in eine Sättigung über, während andere Banden auch nach 2 h noch weiter ansteigen.

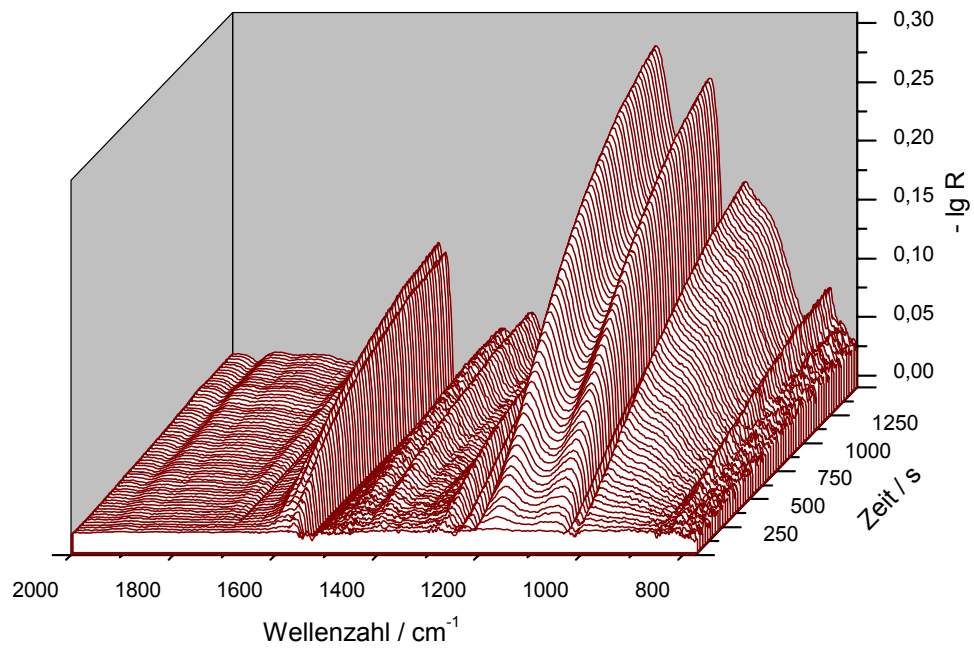


Abb. 41 Zeitliche Abhängigkeit der Adsorbatspektren an  $\text{CeO}_2$  während der Behandlung mit  $\text{NO}$  ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in  $\text{Ar}$ ,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die entstehenden Spezies müssen also unterschiedlichen Reaktionskinetiken folgen. Banden, die gleiche Kinetiken aufweisen, sollten also mit hoher Wahrscheinlichkeit von der gleichen Spezies stammen. Um dies deutlicher herauszuarbeiten, werden nachfolgend die Intensitäten der einzelnen Banden in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

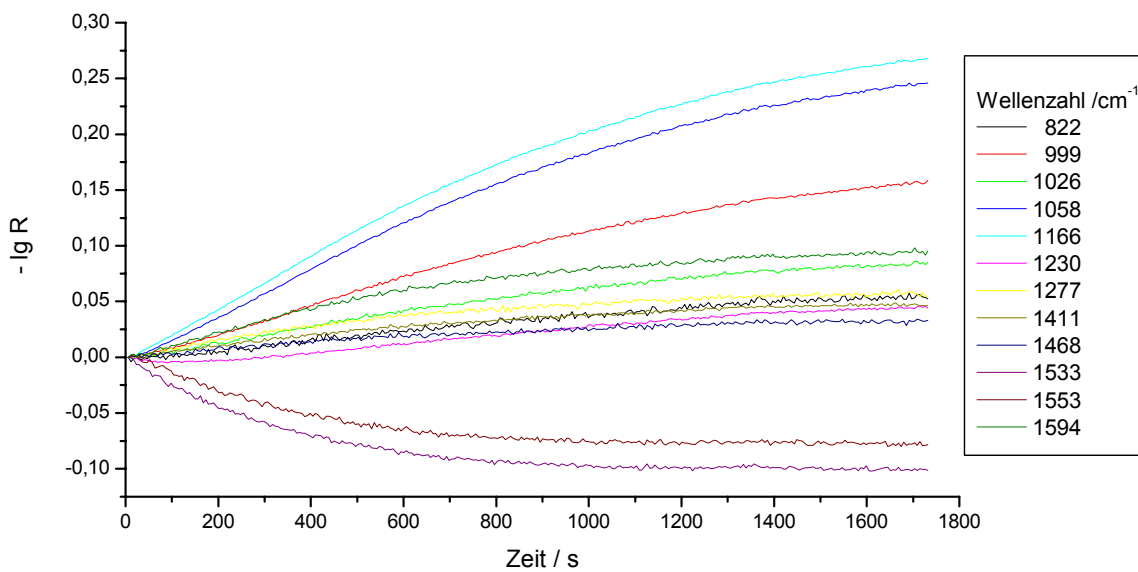


Abb. 42 Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden bei NO-Belegung des  $\text{CeO}_2$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Zeit.

Zwei Banden, die von dem selben Molekül, bzw. Adsorbat stammen, können unterschiedliche Intensitäten im Spektrum aufweisen, da jede Schwingungsanregung einen anderen Extinktionskoeffizienten haben kann. Daher wurde versucht, durch Normierung der Intensitäten eine genaue Zuordnung verschiedener Banden eines Moleküls zu erhalten.



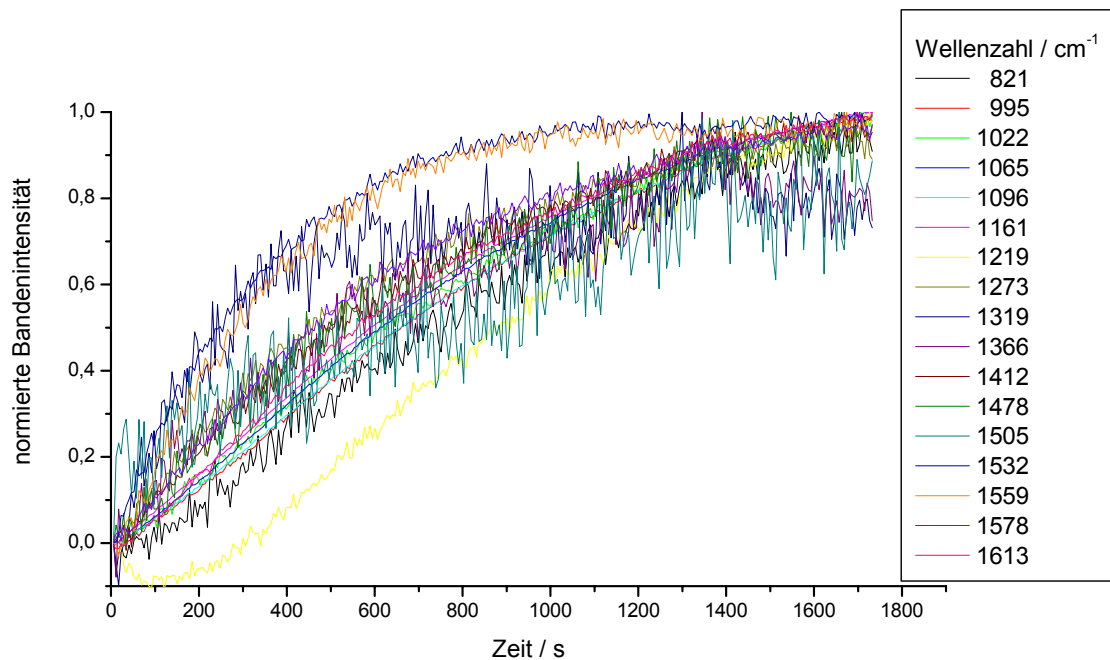


Abb. 43 Normierte Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden bei NO-Belegung des  $\text{CeO}_2$  bei 50 °C in Abhängigkeit von der Zeit.

Durch die Darstellung der normierten Intensitäten kann gezeigt werden, dass die Bande bei 1230  $\text{cm}^{-1}$  einer deutlich anderen Kinetik folgt als die anderen Banden. Die Banden bei 1532 und 1559  $\text{cm}^{-1}$  folgen beide derselben Kinetik, die sich aber deutlich von der Kinetik der anderen Spezies unterscheidet. Bei den anderen Banden lässt sich keine genaue Differenzierung ausmachen.

### 3.2.5.2 Temperatureinfluss auf die Kinetik

Die Kinetik der Adsorbatbildung ändert sich mit steigender Temperatur. Beispielhaft ist in Abb. 44 das Kinetikspektrum der NO-Belegung bei 200 °C dargestellt. Die Kinetikspektren bei 100 und 300 °C sind im Anhang aufgeführt (Abb. 80 und Abb. 81).

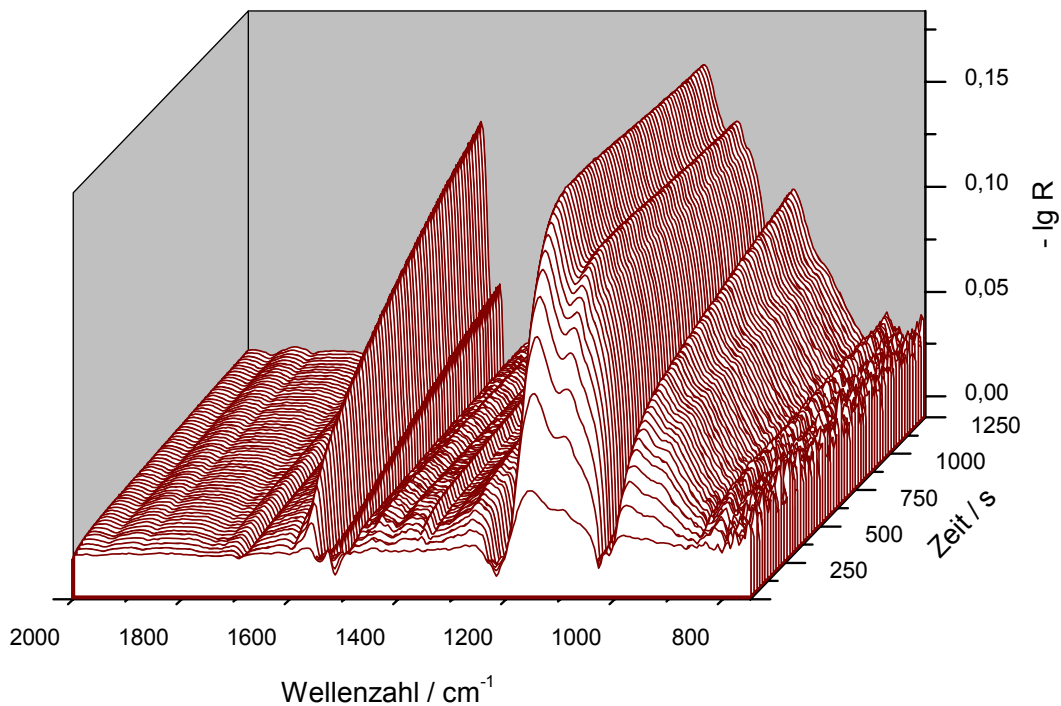


Abb. 44 Kinetikspektrum bei NO-Belegung des  $\text{CeO}_2$  bei 200 °C ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die Untersuchung der Kinetik zeigt, dass die Entstehung der bisher bekannten Banden bei 1157 und 1096  $\text{cm}^{-1}$  sehr schnell, d. h. schneller als bei 50 °C erfolgt, und dass die höchste Intensität schon nach kurzer Zeit erreicht ist. Die Intensität der Banden bei 1536 und 1570  $\text{cm}^{-1}$  steigt dagegen kontinuierlich an und ist auch nach 30 min noch nicht in eine Sättigung übergegangen.

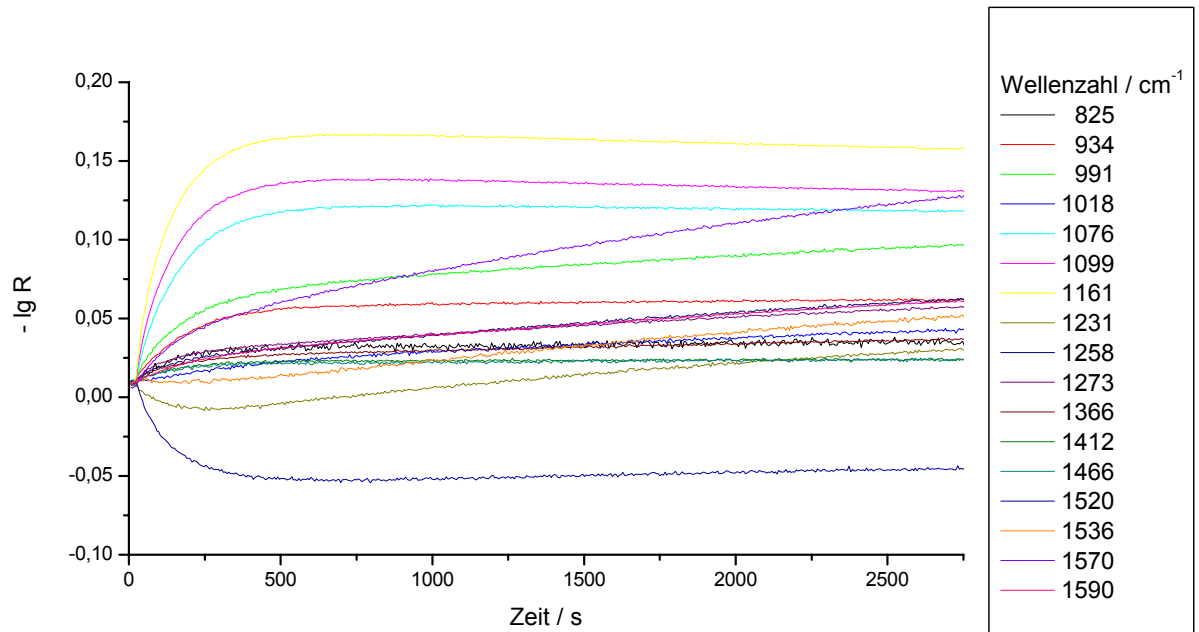


Abb. 45 Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden bei NO-Belegung des CeO<sub>2</sub> bei 200 °C in Abhängigkeit von der Zeit.


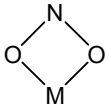
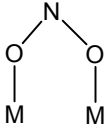
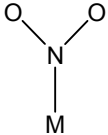
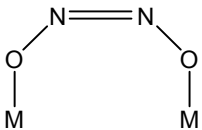
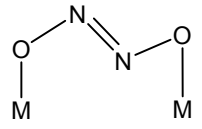
Die zeitabhängige Darstellung der Bandenintensitäten verdeutlicht den signifikant schnelleren Anstieg der Adsorbatbanden und die unterschiedlichen Kinetiken, mit denen die Banden entstehen.

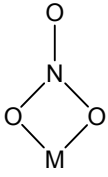
### 3.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zur NO-Einspeicherung

Die Untersuchungen zeigen, dass eine Adsorption von NO an CeO<sub>2</sub> in Abwesenheit von Sauerstoff stattfindet. Die gebildeten Spezies desorbieren beim Spülen mit Inertgas nicht, was darauf hindeutet, dass es sich um Chemisorption und nicht nur um Physisorption handelt. Bei Temperatur-Programmierten-Desorptionsversuchen in der Thermowaage zeigt sich die Desorption und damit die Existenz verschiedener Spezies auf der Oberfläche. Die sich bildenden Adsorbate können mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie identifiziert werden. Es

entstehen vor allem Nitrite und Hyponitrite aber auch Nitrate. Die Spezies weisen unterschiedliche Stabilitäten auf. Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Die Kapazität des  $\text{CeO}_2$  nimmt mit steigender Temperatur ab. Aber es bleibt festzuhalten, dass sich mit steigender Temperatur keine generell anderen Adsorbate bilden. Eine Übersicht über die gebildeten Adsorbate ist nachfolgend dargestellt.

Tab. 5 Bandenlagen und Zuordnungen der auf  $\text{CeO}_2$  nach NO-Adsorption detektierten Oberflächenspezies.

Oberflächenspezies		Bandenlagen / $\text{cm}^{-1}$	Anmerkung
	lineares Nitrit	1058 1468	Bei 50, 100, 200 und 300 °C beobachtet
	chelatisierendes zweizähniges Nitrit	1277 1166 822	nur bei 50, 100 und 200 °C beobachtet
	verbrückendes zweizähniges Nitrit	1230	nur bei 50 °C zu beobachten
	einzähniges Nitrit	1411 1322	nur bei 50 und 100 °C detektiert
	cis-Hyponitrit	1026 938	bei 50 und 100 °C detektiert
	trans-hyponitrit	1101	nur bei 50 °C detektiert

	chelatisierendes zweizähniges Nitrat	1569 1256	Nur bei 200 und 300 °C beobachtet
	Weitere Nitrate	1609, 1594, 1576	

Die Vielzahl der unterschiedlichen Spezies die sich auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche bilden, zeigt die Komplexität der NO-Adsorption. Über die Bildungsmechanismen, nach denen die einzelnen Spezies entstehen, können nur Spekulationen angestellt werden. Nachfolgend werden chemisch plausible Erläuterungen aufgeführt, die als Hilfskonstruktionen gelten können, um die Entstehung der verschiedenen Spezies zu erklären; mögliche Mechanismen also, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Richtigkeit haben. Es wird hierbei nicht auf die Bildung jeder einzelnen identifizierten Spezies eingegangen, sondern die möglichen Bildungsmechanismen beschrieben, die zu Nitriten, Hyponitriten und Nitraten im Allgemeinen führen.

#### Bildung der Nitrite

Die Bildung der Hauptprodukte, nämlich der Nitrite, kann auf atomarer Ebene durch folgende Bildungsreaktion sehr einfach beschrieben werden. Zur Bildung des Nitrats ist jedoch eine Oxidation des NO unerlässlich. Im Gegenzug muss an anderer Stelle ein Reduktionsschritt erfolgen. Hierzu sind zwei Möglichkeiten denkbar:

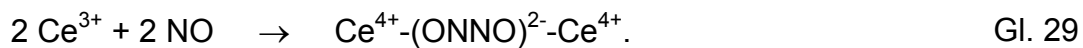
- Reduktion des  $\text{Ce(IV)}$  zu  $\text{Ce(III)}$
- Disproportionierung des NO

Nachfolgend ist die Reaktion unter Reduktion des  $\text{Ce(IV)}$  dargestellt.

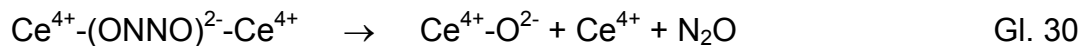


### Bildung der Hyponitrite

Die Bildung der Hyponitrite durch NO-Adsorption an zwei benachbarten Ce(III) Zentren kann durch folgenden Mechanismus beschrieben werden:



Da die Hyponitrite weder in der trans-, noch in der cis-Form sehr stabil sind, können sie zerfallen und N<sub>2</sub>O bilden. Die Bildung von N<sub>2</sub>O wurde in den Gasphasenspektren beobachtet, wie in Abb. 32 gezeigt.



Das durch diese Reaktion gebildete Ce<sup>4+</sup> kann wieder als Adsorptionsplatz für NO zur Verfügung stehen.

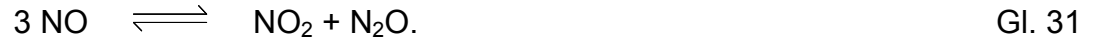
### Bildung der Nitrate

Zur Bildung der Nitrate sind mehrere Mechanismen denkbar, die teilweise auch schon in Kapitel 2.2.5.4 angesprochen wurden.

#### - Nitratbildung durch NO<sub>2</sub>-Adsorption

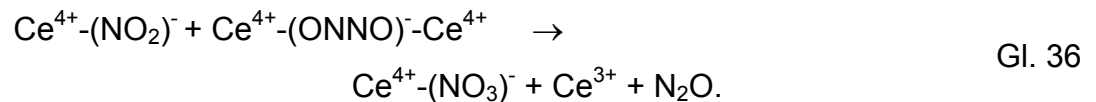
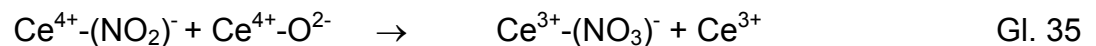
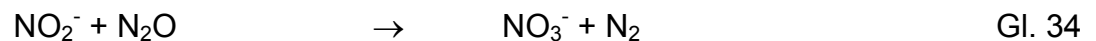
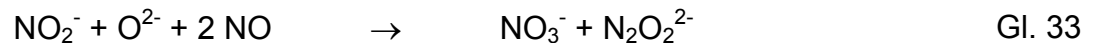
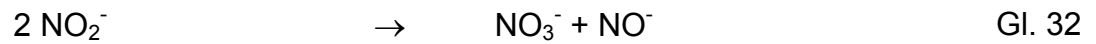
Der Nitratbildung durch Adsorption von NO muss die Bildung des NO<sub>2</sub> vorausgehen. Diese NO<sub>2</sub>-Bildung kann zum Einen durch Oxidation des NO durch das CeO<sub>2</sub> bedingt sein. Zum Anderen haben die Messungen der Gasphase über der inerten Referenz neben den Spuren von NO<sub>2</sub> auch N<sub>2</sub>O

gezeigt. Dies deutet darauf hin, dass das NO disproportioniert und sich in der Gasphase über dem  $\text{CeO}_2$  folgendes Gleichgewicht einstellt [Had-00a]:



- Nitratbildung aus Nitriten

Neben der Adsorption von  $\text{NO}_2$  kann die Nitratbildung auch aus Nitriten erfolgen, dazu sind folgende Reaktionen denkbar [Cat-95]:



Für den Ablauf dieser Reaktionen spricht, dass neben den Nitraten viele der bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte, wie Hyponitrite und  $\text{N}_2\text{O}$ , nachgewiesen werden konnten.

Die hier aufgestellten Thesen zur Bildung der Nitrite, Hyponitrite und der Nitrats zeigen, dass die Bildung dieser Spezies durch viele verschiedene mögliche Reaktionsmechanismen beschrieben werden können. Vor dem Hintergrund, dass zur Bildung von Nitraten ein Oxidationsschritt zwingend notwendig ist, ist der Einfluss von Sauerstoff auf die Adsorption von NO von hohem Interesse. Darauf wird im nächsten Kapitel eingegangen.

---



### 3.3 Einfluss von Sauerstoff auf die NO-Einspeicherung

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen zum Einfluss von Sauerstoff auf die NO-Adsorption vorgestellt. Diese Adsorptionsuntersuchungen wurden analog zu Kap. 3.2 mit NO/O<sub>2</sub>-Gemischen durchgeführt.

#### 3.3.1 Belegung bei 50 °C

Die TG-Untersuchungen zur NO/O<sub>2</sub>-Adsorption bei 50 °C zeigen im Vergleich mit der NO-Adsorption eine höhere Massenzunahme von 8 % (Abb. 46). Außerdem wird deutlich, dass in Anwesenheit von Sauerstoff die Geschwindigkeit der Adsorption viel größer ist und eine Sättigung schon nach 100 min erreicht wird. Zum Vergleich: Bei der NO-Adsorption beträgt die maximale Massenzunahme bei 50 °C lediglich 4,2 % und die Sättigung tritt erst nach 1000 min ein (vgl. Abb. 27).

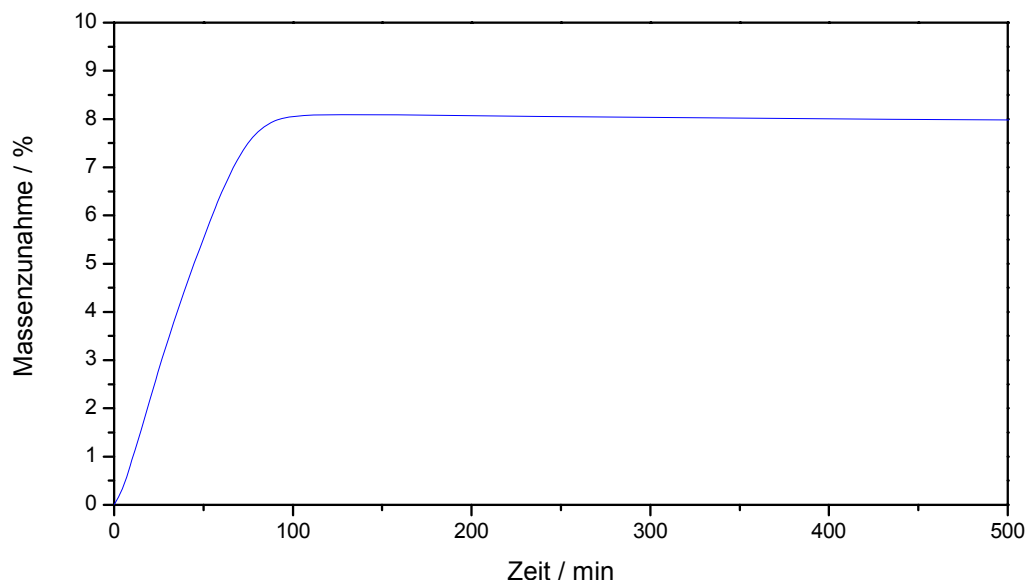


Abb. 46 Massenzunahme infolge der NO/O<sub>2</sub>-Adsorption an CeO<sub>2</sub> bei 50 °C als Funktion der Zeit ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die deutlich höhere Massenzunahme könnte dadurch bedingt sein, dass NO durch den vorhandenen Sauerstoff zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird und das gebildete NO<sub>2</sub> dann von CeO<sub>2</sub> adsorbiert wird. Dadurch würden sich andere Adsorbate - Nitrate - bilden. Wird berücksichtigt, dass bei der NO-Adsorption eine Massenzunahme von 4,2 % erzielt wird und geht man davon aus, dass nur diese Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, dann wird eine theoretische Massenzunahme infolge der NO<sub>2</sub>-Adsorption von 6,4 % erwartet. Da die experimentell ermittelte Massenzunahme mit 8 % deutlich höher liegt, muss noch ein zweiter Effekt zum Tragen kommen. Denkbar ist, dass durch den vorhandenen Sauerstoff mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung gestellt werden. Dies kann z. B. durch Oxidation von eventuell vorhandenen reduzierten Zentren im Gitter mit Sauerstoff gelingen, wenn die oxidierte Form einen neuen Adsorptionsplatz darstellt. Diese beiden Ansätze werden in den beiden nachfolgenden Kapiteln eingehender beleuchtet.

#### **3.3.1.1 Identifizierung der Adsorbate**

An dieser Stelle soll geklärt werden, ob durch die Behandlung mit NO und Sauerstoff andere Adsorbate an CeO<sub>2</sub> entstehen, als bei der Belegung mit NO. Einen ersten Hinweis, dass sich keine unterschiedlichen Adsorbate bilden, liefert die TPD unter Inertgas nach der NO/O<sub>2</sub>-Adsorption (Abb. 47). Wie bei der TPD nach der NO-Adsorption sind drei Desorptionen mit Maxima bei 190, 350 und 430 °C zu beobachten.

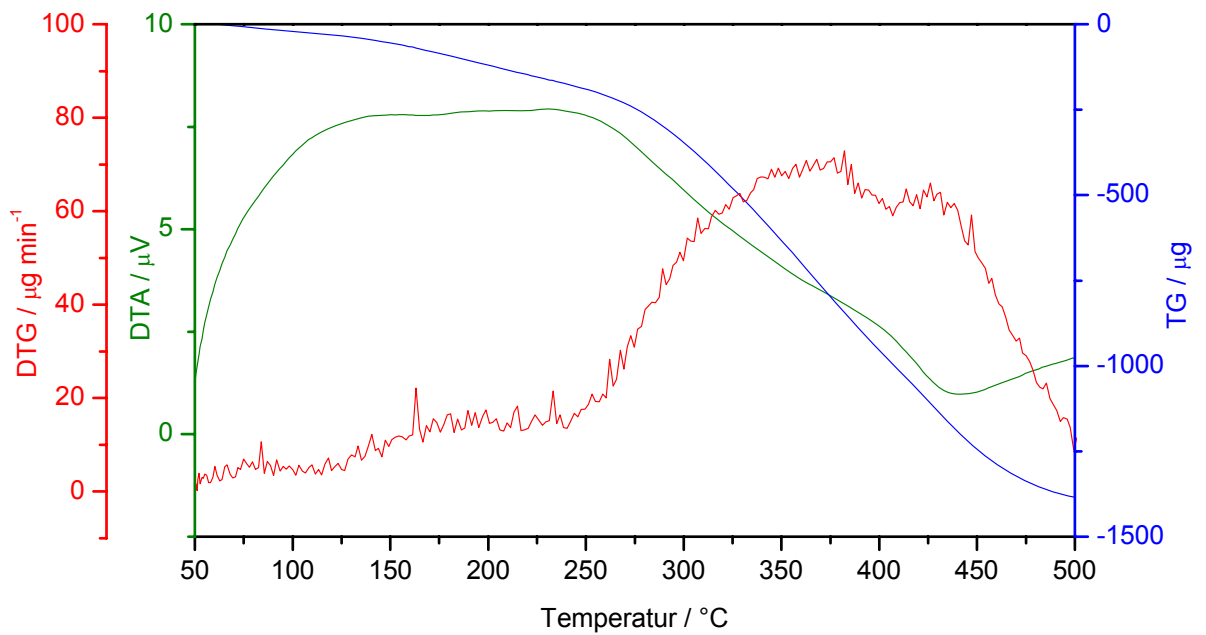


Abb. 47 TPD nach NO/O<sub>2</sub>-Adsorption an CeO<sub>2</sub> bei 50 °C ( $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ,  $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ , Inertgas).

Da durch die starken, sehr breiten Signale jedoch weitere Maxima überdeckt werden könnten, wird die Spektroskopie zur Identifizierung möglicher weiterer Adsorbate herangezogen.

Nachfolgend sind die Intensitätsänderungen der DRIFT-Spektren mit der Zeit bei Behandlung des CeO<sub>2</sub> mit NO und Sauerstoff bei 50 °C dargestellt.

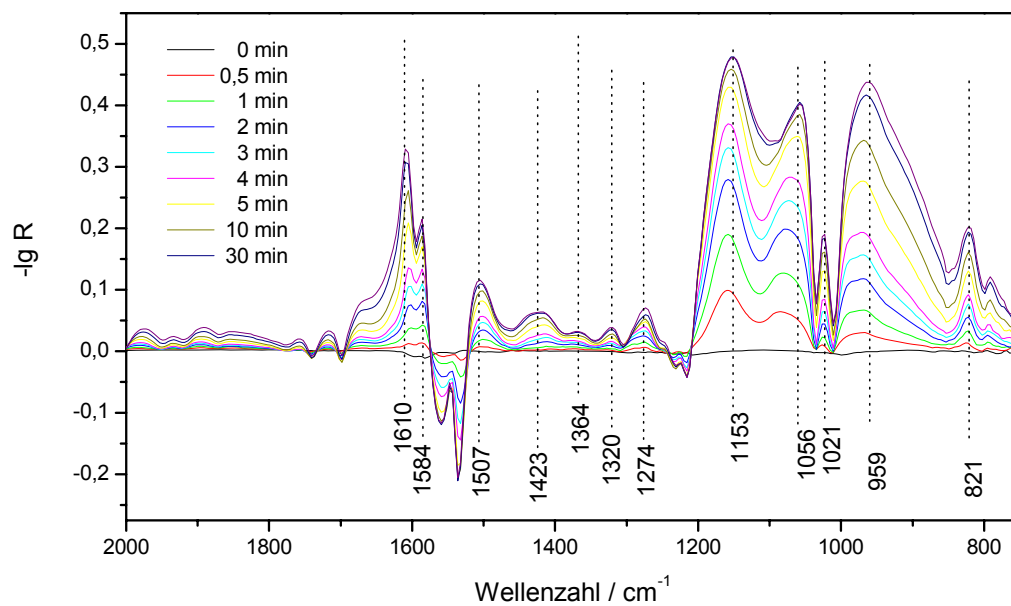


Abb. 48 Zeitliche Abhängigkeit der Adsorbatspektren an  $\text{CeO}_2$  während der Behandlung mit  $\text{NO/O}_2$  ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ ,  $(\varphi(\text{O}_2) = 10 \% (\text{L L}^{-1}))$ , Rest Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Hier sind keine anderen Adsorbatbanden zu beobachten, auch wenn sich bei einigen Banden leichte Verschiebungen der Bandenlagen ergeben. Die Intensitäten der Nitratbanden oberhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  sind höher als bei der Behandlung mit NO. Erkennbar sind wieder die schon bekannten Hyponitrit-, Nitrit- und Nitratbanden bei 1611, 1584, 1507, 1423, 1364, 1320, 1275, 1153, 1056, 1021, 959 und  $821 \text{ cm}^{-1}$ . Zum besseren Vergleich sind die Adsorbatspektren nach 1 h unter NO und  $\text{NO/O}_2$  bei  $50^\circ\text{C}$  gegenübergestellt (Abb. 49).

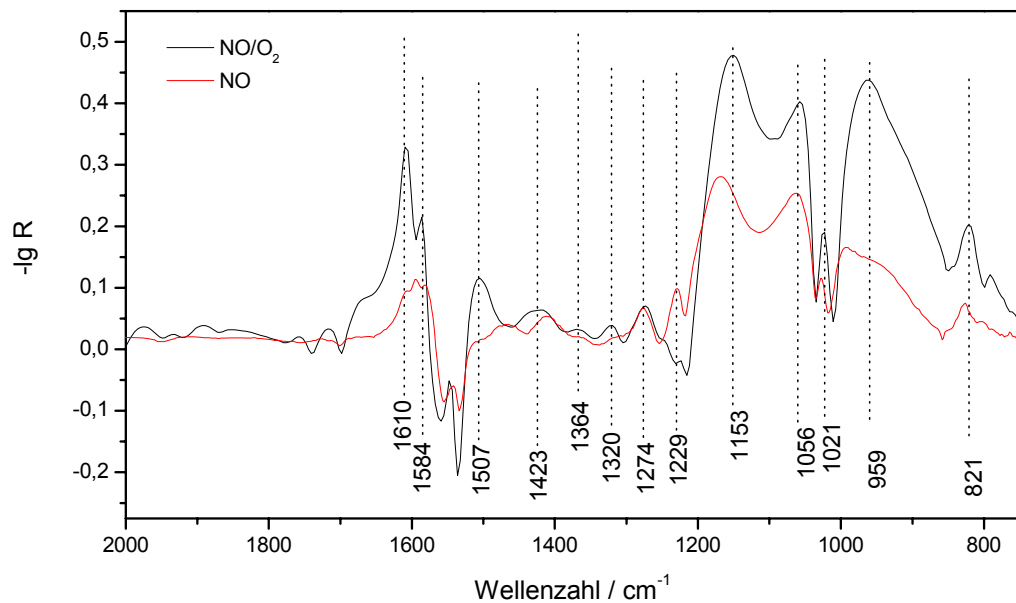


Abb. 49 Vergleich der Adsorbatspektren nach 1 h Behandlung mit NO und NO/O<sub>2</sub> bei 50 °C.

Insgesamt zeigt sich auch hier der Trend, dass bei der Behandlung mit NO/O<sub>2</sub> mehr adsorbiert wird, was sich durch die höheren Bandenintensitäten ausdrückt. Aber es sind keine anderen Bandenlagen auszumachen, d. h. bei der Belegung mit NO/O<sub>2</sub> bei 50 °C entstehen keine anderen Adsorbatspezies als bei der Belegung mit NO in Abwesenheit von Sauerstoff. Die in den TG-Messungen beobachtete stärkere Massenzunahme bei NO/O<sub>2</sub>-Adsorption muss also auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

### 3.3.1.2 Erhöhung der Anzahl der Adsorptionsplätze

Bei Anwesenheit von Sauerstoff stehen mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung. Die Ursache kann darin liegen, dass eventuell im CeO<sub>2</sub> vorhandene reduzierte Zentren oxidiert werden (vgl. Gl. 20). Wenn durch diese Reaktion mehr Adsorptionsplätze für das NO<sub>x</sub> generiert werden, setzt dies voraus, dass NO<sub>x</sub> nur oder bevorzugt an oxidiertem Ceroxid adsorbiert. Im Gegenzug müsste die Adsorption an reduziertem Ceroxid deutlich geringer ausfallen.

Dazu wird die NO-Adsorption an unterschiedlich vorbehandeltem  $\text{CeO}_2$ -Pulver verglichen. Die Vorbehandlungen sind in Abb. 50 schematisch dargestellt.

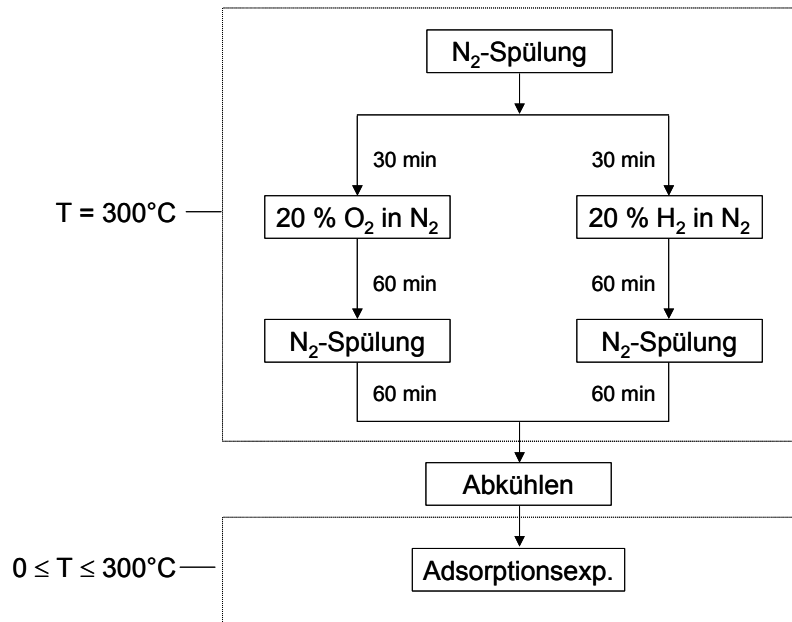


Abb. 50 Unterschiedliche Vorbehandlungen der Katalysatorsysteme (linke Route: oxidative Vorbehandlung; rechte Route: reduktive Vorbehandlung).

Die reduktive Vorbehandlung wird dabei wie die oxidative Variante bei  $300^\circ\text{C}$  durchgeführt. Damit ist sichergestellt, dass lediglich die Anzahl der Sauerstoffleerstellen erhöht wird, aber noch keine vollständige Reduktion des  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  auftritt (vgl. Kap. 3.1.1).

Die thermogravimetrischen Untersuchungen (Abb. 51) zeigen nach der reduzierenden Vorbehandlung eine deutlich geringere Massenzunahme infolge der NO-Adsorption.

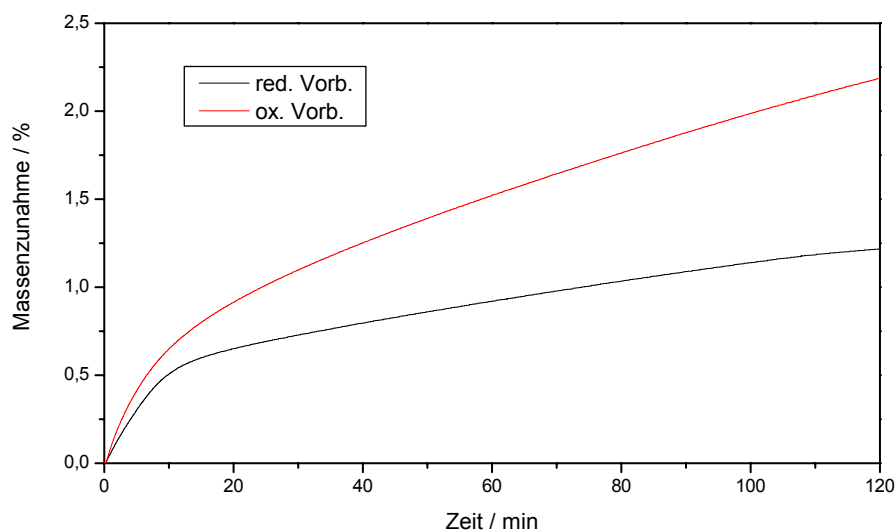


Abb. 51 Vergleich der Massenzunahmen durch NO-Adsorption bei 200 °C nach oxidativer und reduktiver Vorbehandlung ( $\dot{V} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$  in Ar.)

Auch in den spektroskopischen Untersuchungen bestätigt sich dieser Trend. In Abb. 52 sind die Differenzspektren nach 1 h unter NO nach oxidativer bzw. reduktiver Vorbehandlung gegenübergestellt.

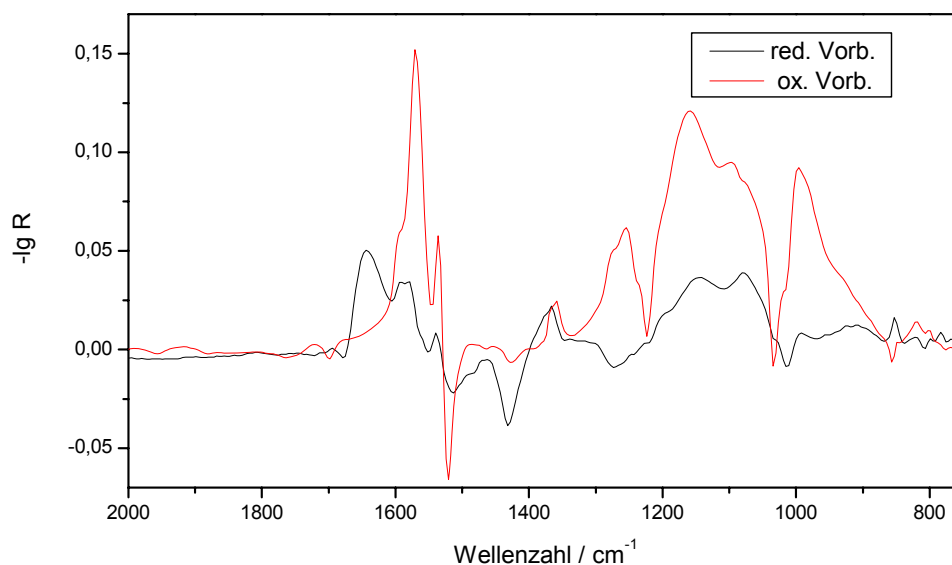


Abb. 52 Vergleich der Differenzspektren von  $\text{CeO}_2$  nach 1 h bei 200 °C unter NO nach oxidativer und reduktiver Vorbehandlung. ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ ,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Der Vergleich der Spektren macht deutlich, dass sich nicht nur die Intensitäten der gebildeten Adsorbatbanden unterscheiden. Nach reduktiver Vorbehandlung zeigt sich u. a. eine Adsorbatbande bei  $1641\text{ cm}^{-1}$ , die nach oxidativer Vorbehandlung nicht entstanden ist. Diese Bande kann einer Nitroso-Verbindungen zugeordnet werden.

Die durchgeführten Messungen verdeutlichen den starken Einfluss, den die Beschaffenheit der Oberfläche des  $\text{CeO}_2$  auf die adsorbierte Menge und auch auf die Art der sich bildenden Adsorbate hat. Die Messungen bestätigen die Vermutung, dass durch Sauerstoff reduzierte Zentren im Ceroxid oxidiert werden, die dann als zusätzliche Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Ob sich der Trend, dass in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  mehr adsorbiert wird, auch bei anderen Temperaturen bestätigt, wird im nächsten Kapitel behandelt.

### **3.3.2 Temperaturabhängigkeit**

Die thermogravimetrische Bestimmung der maximalen Massenzunahme infolge der Behandlung mit  $\text{NO/O}_2$ -Gemischen bei verschiedenen Temperaturen verdeutlicht zwei Aspekte. Zum Einen zeigt sich, wie bei der Adsorption von  $\text{NO}$ , dass mit steigender Temperatur die adsorbierte Masse abnimmt. Zum Anderen wird deutlich, dass bei allen Temperaturen die eingespeicherte Menge in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  höher ist als bei der alleinigen Behandlung mit  $\text{NO}$ . Abb. 53 verdeutlicht zudem, dass mit steigender Temperatur die Differenz zwischen der Massenzunahme unter  $\text{NO}$  und der unter  $\text{NO/O}_2$  leicht zunimmt.



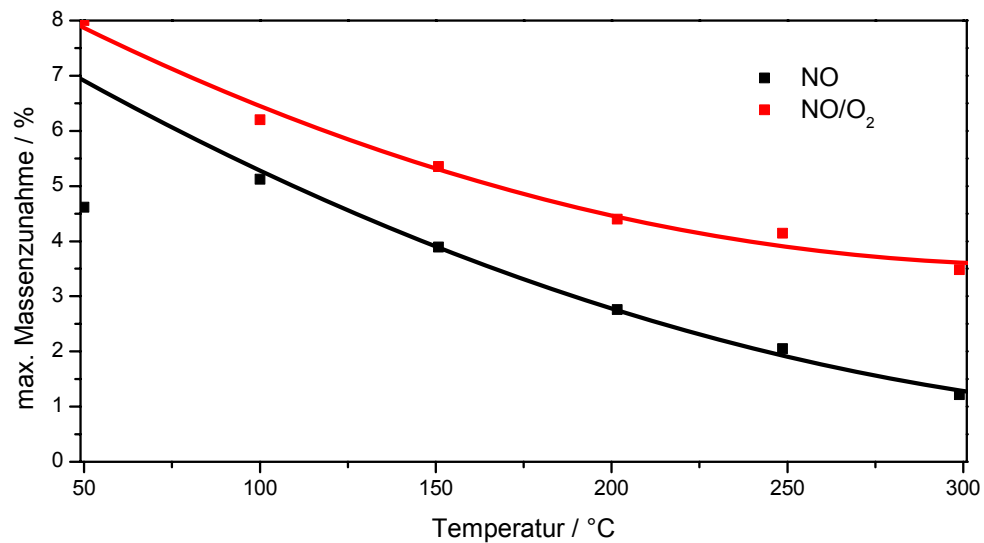


Abb. 53 Vergleich der maximalen Massenzunahmen infolge von NO- und NO/O<sub>2</sub>-Adsorption in Abhängigkeit von der Temperatur.

Hierfür könnte eine immer stärker ausgeprägte Oxidation von reduzierten Zentren im Ceroxid und die damit verbundene Erhöhung der Adsorptionsplätze verantwortlich sein oder die Tatsache, dass sich bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff andere Adsorbatspezies bilden. Dies wird spektroskopisch untersucht. Die Untersuchung der Belegung mit NO/O<sub>2</sub> bei 100 °C zeigt im Vergleich zu der Belegung bei 50 °C keine neuen Erkenntnisse und wird daher nur im Anhang dargestellt (Abb. 82). Bei der Behandlung des CeO<sub>2</sub> mit NO/O<sub>2</sub> bei 200 °C zeigt sich in den DRIFT-Spektren jedoch ein interessantes Phänomen, das im nachfolgenden Kapitel eingehender diskutiert wird.

### 3.3.2.1 Belegung bei 200 °C

Nachfolgend sind die Spektren nach einer Stunde NO- und NO/O<sub>2</sub>-Behandlung bei 200 °C vergleichend gegenübergestellt.

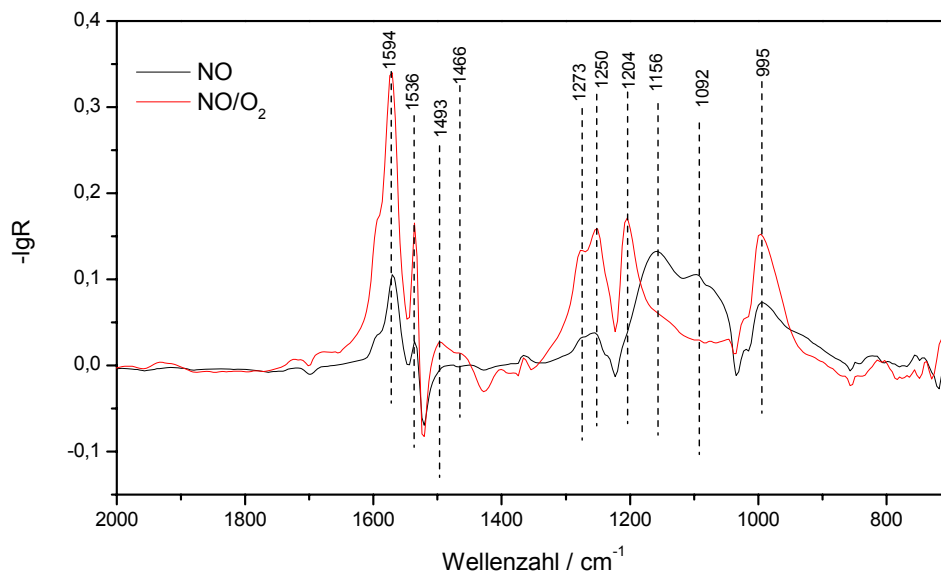


Abb. 54 Vergleich der Adsorbatspektren nach 1 h Behandlung mit NO und NO/O<sub>2</sub> bei 200 °C.

Anders als bei 50 °C unterscheiden sich bei 200 °C die Spektren. Die bei der Behandlung mit NO zu beobachtenden Nitritbanden bei 1156 und 1092 cm<sup>-1</sup> können nicht beobachtet werden, dafür entstehen neue Banden bei 1204 und 1594 cm<sup>-1</sup>.

Sehr Interessantes zeigt sich, wenn die Entstehung der Banden untersucht wird. Dazu ist in Abb. 55 die Entwicklung der DRIFT-Spektren nach dem Zuschalten des NO/O<sub>2</sub>-Gemisches dargestellt.

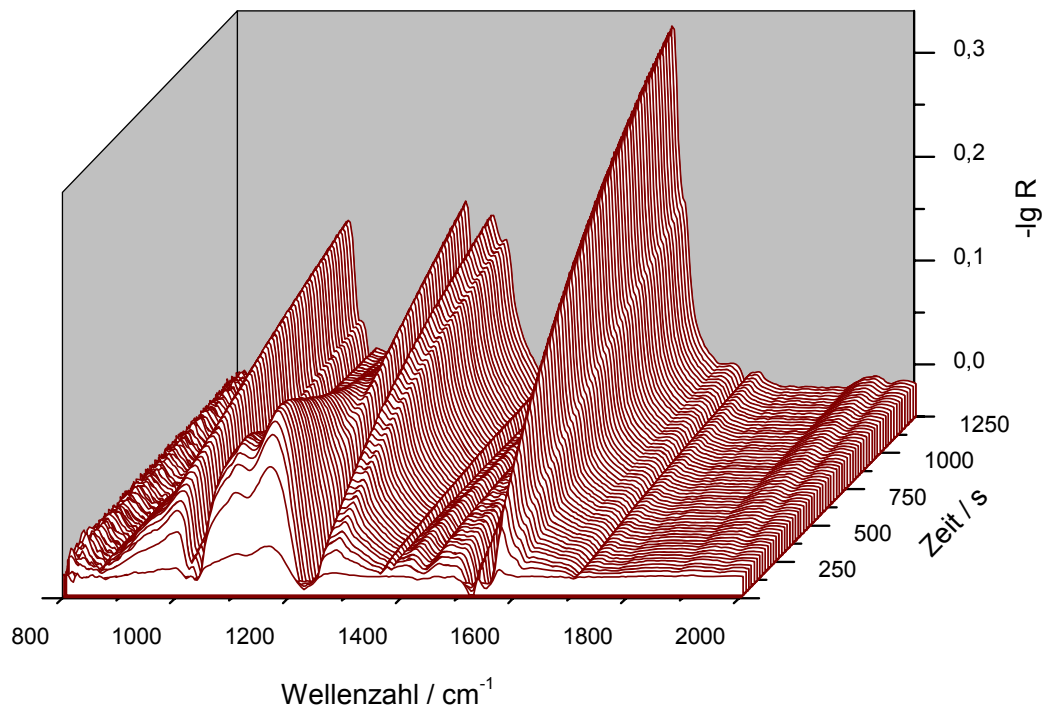


Abb. 55 Entwicklung der Differenzspektren von  $\text{CeO}_2$  unter  $\text{NO/O}_2$  mit der Zeit ( $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varphi(\text{NO}) = 1000\text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 10\text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ , Rest Ar,  $\dot{V} = 160\text{ mL min}^{-1}$ ).

Der Verlauf der Spektren nach der  $\text{NO/O}_2$ -Zugabe dokumentiert das kontinuierliche Anwachsen der bekannten Nitrit- und Nitratbanden bei 1536, 1273 und  $995\text{ cm}^{-1}$ . Im Wellenzahlbereich von  $1000\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$  steigt auch die Intensität der zwei Nitritbanden bei 1097 und  $1160\text{ cm}^{-1}$  zunächst an, durchläuft nach ca. 10 min ein Maximum, danach sinkt die Intensität wieder ab. Zeitgleich mit dem „Verschwinden“ der Banden, steigt die Intensität der neuen, noch nicht beobachteten Bande bei  $1204\text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus entsteht wie schon erwähnt, eine neue Bande bei  $1594\text{ cm}^{-1}$ .

Der Verlauf der Intensitäten der einzelnen Banden mit der Zeit ist nachfolgend dargestellt.

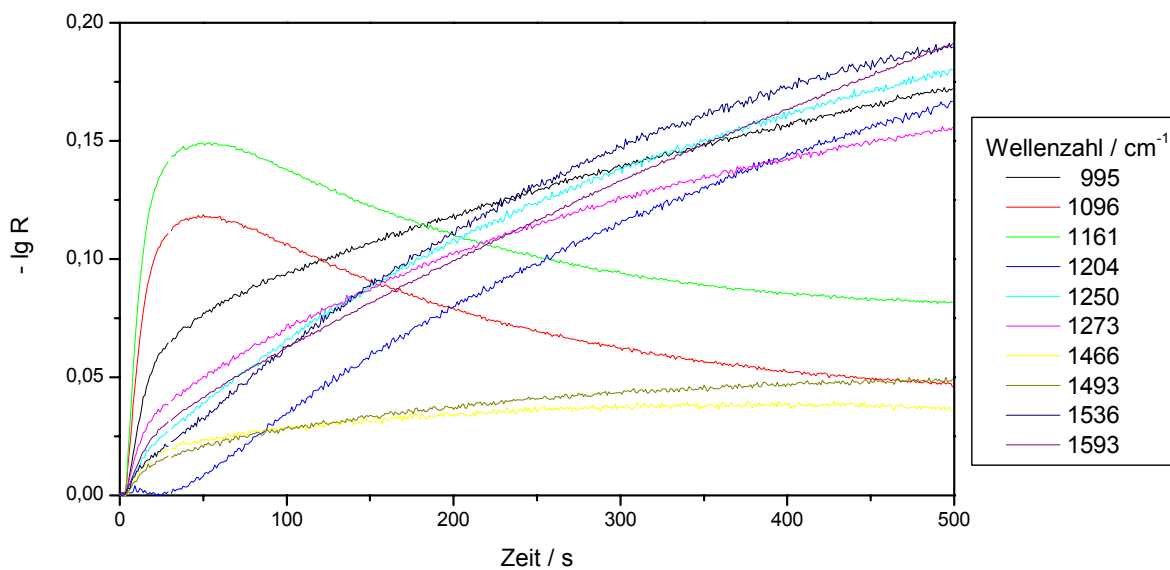


Abb. 56 Intensitätsverlauf der beobachteten Banden bei NO/O<sub>2</sub>-Adsorption bei 200 °C ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ , ( $\varphi(\text{O}_2) = 10 \% (\text{L L}^{-1})$ , Rest Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die Banden bei 1096 und 1161 cm<sup>-1</sup> entstehen erst mit hoher Intensität, die dann wieder abnimmt. D. h. die Adsorbate müssen entweder wieder desorbieren oder zu einer anderen Spezies weiterreagieren. Der Verlauf der Bande bei 1204 cm<sup>-1</sup> deutet auf diese zweite Variante hin, da die Intensität dieser Bande erst ansteigt, wenn die anderen Intensitäten wieder abnehmen. Hier zeigt sich der für Folgereaktionen typische sigmoidale Verlauf der Kurve. Durch die Abnahme der Intensitäten der ersten Banden wird deutlich, dass beide Spezies, die abreagierende und die sich bildende, die selben Adsorptionsplätze besetzen. Die in den Spektren zu beobachtende Kinetik zeigt somit eine Folgereaktion.

Die zuerst entstehenden Banden bei 1097 und 1160 cm<sup>-1</sup> konnten auch schon bei der Adsorption von NO nach oxidativer Vorbehandlung beobachtet werden und wurden verschiedenen Nitriten zugeordnet. Die neu entstehende Bande bei 1204 cm<sup>-1</sup> kann einem Nitrat zugeordnet werden. Dies deutet auf eine Adsorption des NO mit nachfolgender Oxidation hin.

Da diese Oxidation der Adsorbate auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche bei Temperaturen von 50 und 100 °C noch nicht beobachtet werden konnte, muss für die Oxidationsreaktion eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C erreicht wird.

Die Adsorption von  $\text{NO/O}_2$  bei 300 °C ist nachfolgend dargestellt. Wie schon erwähnt, sinkt die Menge der adsorbierten Spezies mit steigender Temperatur, so dass geringere Adsorbatbandenintensitäten beobachtet werden als bei der Adsorption bei 200 °C. Der Verlust an Adsorbaten ist jedoch nicht so stark wie bei der reinen  $\text{NO}$ -Adsorption. Im Vergleich hierzu sind infolge der  $\text{NO/O}_2$ -Adsorption bei 300 °C noch eindeutige Adsorbate zu erkennen.

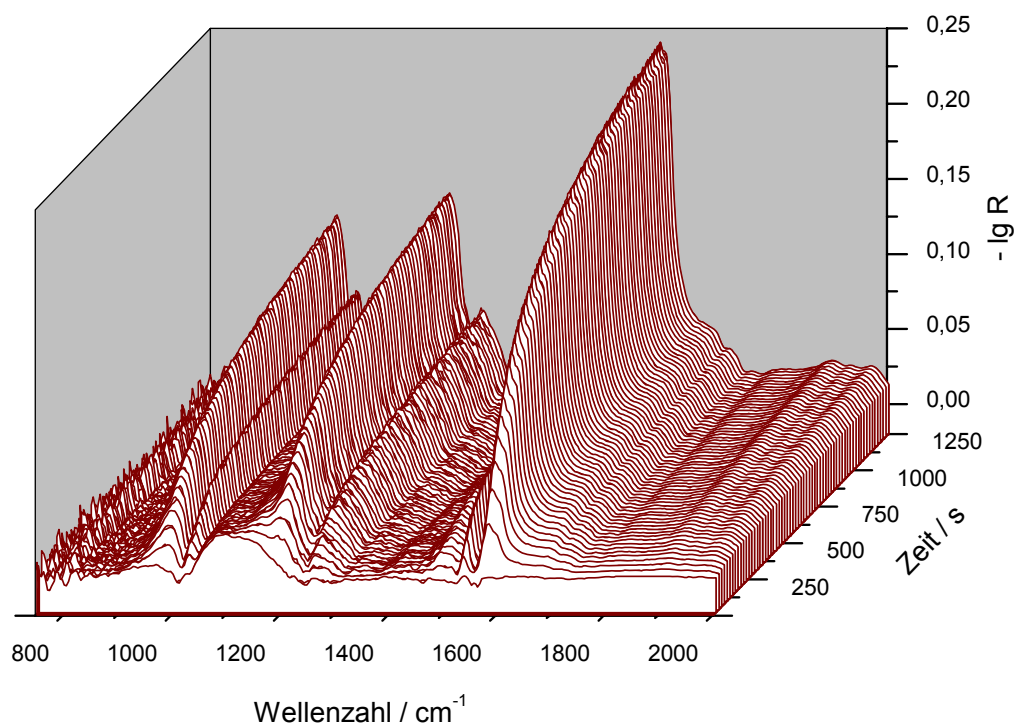


Abb. 57 Zeitliche Abhängigkeit der Adsorbatspektren an  $\text{CeO}_2$  während der Behandlung mit  $\text{NO/O}_2$  bei 300 °C ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ , ( $\varphi(\text{O}_2) = 10 \% (\text{L L}^{-1}\text{)}$ , Rest Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Das DRIFT-Spektrum der Messungen bei 300 °C zeigt die schon bei 200 °C beschriebenen Banden. Die stärkste Bande liegt bei 1579 cm<sup>-1</sup>. Mittelstarke Banden sind bei 984, 1022, und 1192 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Die Intensität der Banden bei 1254 cm<sup>-1</sup> hat verglichen mit der Messung bei 200 °C mehr an Intensität eingebüßt, als die anderen Banden. Weitere schwache Banden existieren bei 1492 und 1536 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei 1176 und 1060 cm<sup>-1</sup> können nur sehr kurz zu Beginn der Messungen detektiert werden. Die Abnahme dieser Banden erfolgt sehr schnell, ebenso die Bildung der Banden bei 1204 cm<sup>-1</sup>. Dies untermauert die Vermutung, dass die gefundene Bande das Produkt einer Folgereaktion ist. Diese Folgereaktion läuft bei 300 °C so schnell ab, dass die Zwischenstufe nur sehr kurzzeitig detektiert werden kann. Weiteren Untersuchungen zur Identifizierung dieser Folgereaktion ist ein eigenes Kapitel gewidmet (Kap. 3.4).

Zur besseren Übersicht sind nachfolgend die Adsorptionen bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

### ***3.3.2.2 Vergleich der Messungen bei verschiedenen Temperaturen***

Nachfolgend ist die Entwicklung der Adsorbatspektren von CeO<sub>2</sub> während der Behandlung mit NO und O<sub>2</sub> in Ar bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

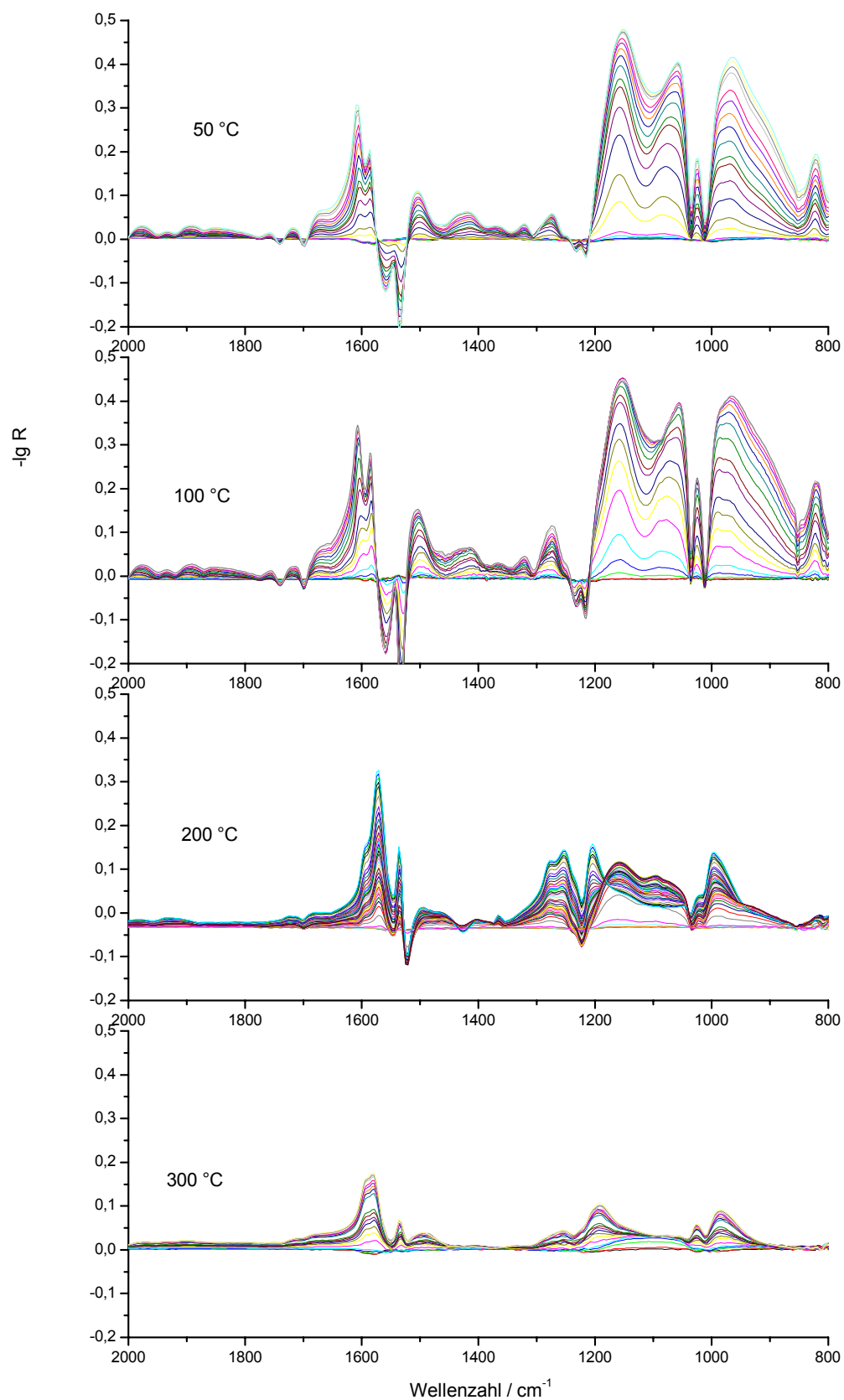


Abb. 58 Differenzspektren nach  $\text{NO}/\text{O}_2$ -Belegung bei verschiedenen Temperaturen ( $\varphi(\text{NO}) = 1000 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{)}$ , ( $\varphi(\text{O}_2) = 10 \% (\text{L L}^{-1})$ , Rest Ar,  $\dot{V} = 160 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Die Darstellung der Entwicklung der Differenzspektren bei verschiedenen Temperaturen verdeutlicht folgende Ergebnisse:

- Die Adsorbatmenge nimmt mit steigender Temperatur ab.
- Die Bandenlagen der Spektren bei 50 und 100 °C sind nahezu identisch.
- Die Spektren bei 50 und 100 °C zeigen sehr ähnliches Verhalten wie bei der Adsorption von NO bei diesen Temperaturen. Nitrit-, Hyponitrit- und Nitratbanden bei folgenden Wellenzahlen können detektiert werden: 1611, 1584, 1507, 1423, 1364, 1320, 1275, 1153, 1056, 1021, 959 und 821  $\text{cm}^{-1}$ .
- Die Spektren bei 200 und 300 °C unterscheiden sich deutlich von denen bei 50 und 100 °C. Bei den höheren Temperaturen kann eine Folgereaktion beobachtet werden. Darüber hinaus entstehen neue Nitratbanden bei 1204 und 1594  $\text{cm}^{-1}$ .
- Im Gegensatz zur Adsorption mit NO sind auch bei 300 °C noch deutliche Adsorbatmengen zu beobachten, die Stabilität der Adsorbate scheint in Anwesenheit von Sauerstoff erhöht zu sein.
- Darüber hinaus zeigen sich bei der Messung bei 300 °C keine negativen Banden in den Differenzspektren, wie sie bei der Adsorption von NO bei 300 °C zu beobachten sind (Abb. 38). Diese Beobachtung steht mit der Reoxidation reduzierter Cerzentren im Einklang. Als Oxidationsmittel kommen der vorhandene Sauerstoff oder eventuell aus NO und O<sub>2</sub> gebildetes oder desorbiertes NO<sub>2</sub> in Frage.

### 3.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur NO/O<sub>2</sub>-Adsorption

Bei Anwesenheit von Sauerstoff ergibt sich bei allen Temperaturen eine höhere Massenzunahme durch Adsorption als bei der alleinigen Adsorption von NO. Hierfür sind zwei mögliche Ursachen denkbar:



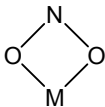
- In Anwesenheit von Sauerstoff bilden sich andere Adsorbate, nämlich Nitrate.
- In Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt die Bereitstellung von mehr Adsorptionsplätzen.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen bei 50 und 100 °C keine unterschiedlichen Adsorbate mit und ohne Sauerstoff. Lediglich die Intensität der Nitratspezies nimmt in stärkerem Maße zu als die der Nitrit- und Hyponitritspezies. Die gesteigerte Massenzunahme in Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt durch Bereitstellung von mehr Adsorptionsplätzen, wie Messungen nach unterschiedlicher Vorbehandlung verdeutlichen. Nach einer reduktiven Vorbehandlung stehen weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung. Die entstehenden Adsorbate sind stabil und desorbieren unter Inertgas nicht, wie aus Abb. 83 im Anhang ersichtlich wird.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit zeigen, dass bei Temperaturen ab 200 °C eine Folgereaktion auf dem Festkörper beobachtet werden kann, bei der es zur Reaktion von Nitriten und zur Entstehung von Nitraten kommt. Die Aktivierung dieser Reaktion erfolgt erst bei Temperaturen über 100 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Das nachfolgende Kapitel wird der genauen Untersuchung dieser Folgereaktion gewidmet.

Zur Übersicht sind in Tab. 6 die bei der Adsorption von NO in Sauerstoff gefundenen Adsorbate zusammengefasst.

Tab. 6 Bandenlagen und Zuordnungen der auf CeO<sub>2</sub> nach NO/O<sub>2</sub>-Adsorption detektierten Oberflächenspezies.

Oberflächenspezies		Bandenlagen / cm <sup>-1</sup>	Anmerkung
	Chelatisierendes zweizähniges Nitrit	1277	bei 50, 100, und 300 °C zu beobachten, ab 200 °C Reaktion zu einem Nitrat
		1166	
		822	

	Verbrückendes zweizähniges Nitrit	1230	bei 50 °C zu beobachten
	Lineares Nitrit	1058 1468	bei 50, 100 und 200 °C zu beobachten
	Einzähniges Nitrit	1411 1322	bei 50 und 100 °C stabil
	Cis-Hyponitrit	1026 938	Nur bei 50 °C beobachtet
	Trans-hyponitrit	1101	Nur bei 50 °C beobachtet
	Chelatisierendes zweizähniges Nitrat	1569 1256	Bildet sich erst ab 200 °C
	Verbrückendes zweizähniges Nitrat		
	Einzähniges Nitrat	1204 1594	Entsteht bei 200 und 300 °C durch eine Folgereaktion aus einem Nitrit

Die Zuordnung der Adsorbate macht deutlich, dass mit steigender Temperatur in Anwesenheit von Sauerstoff hauptsächlich noch Nitrates stabil sind, lediglich eine Nitritspezies kann noch identifiziert werden. Dies bestätigt die in der Literatur beschriebene höhere Stabilität von Nitraten gegenüber Nitriten [Kij-97].